



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



Dissertação de Mestrado

**"Estudo da Utilização do Sistema Cloreto-Hipoclorito
como Lixiviante de Ouro em Materiais Oxidados"**



Autor: Felipe Avelino de Carvalho

Orientador: Versiane Albis Leão

Setembro de 2017



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Felipe Avelino de Carvalho

“Estudo da Utilização do Sistema Cloreto-Hipoclorito como Lixiviante de Ouro em Materiais Oxidados”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processos de Fabricação

Orientador: Prof. Versiane Albis Leão

Ouro Preto, Setembro de 2017

A948e

Avelino, Felipe.

Estudo da Utilização do Sistema Cloreto-Hipoclorito como Lixiviante de Ouro em Materiais Oxidados [manuscrito] / Felipe Avelino. - 2017.
67f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Versiane Albis.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação. REDEMAT. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Processos de Fabricação.

1. Lixiviação. 2. Ouro - oxidação. 3. Testes químicos e reagentes. 4. Cloretos. 5. Hipoclorito de sódio. I. Albis, Versiane. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 62-5

Catálogo: www.sisbin.ufop.br



REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP - UEMG

Pós-Graduação em Engenharia de Materiais



**“Estudo da Utilização do Sistema Cloreto-Hipoclorito como
Lixivante de Ouro em Materiais Oxidados”**

Autor: Felipe Avelino de Carvalho

Dissertação defendida e aprovada, em 06 de setembro de 2017, pela banca
examinadora constituída pelos professores:

Versiane Albis Leão

Prof. Versiane Albis Leão (Doutor) - Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto

Ana Cláudia Queiroz Ladeira

Profª Ana Cláudia Queiroz Ladeira (Doutora)
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Ana Paula Fonseca Maia de Urzedo

Profª Ana Paula Fonseca Maia de Urzedo (Doutora)
Universidade Federal de Juiz de Fora

REDEMAT / Escola de Minas / Universidade Federal de Ouro Preto
Praça Tiradentes, 20 - Centro - CEP 35.400-000 - Ouro Preto - MG
Tel./ Fax 31 3559-1596 - Home page: www.redemat.ufop.br - Email: redemat@redemat.em.ufop.br

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por iluminar meus passos e me conceder saúde e sabedoria em todos os dias da minha vida. Aos meus pais, Sônia e Raimundo, por me tornarem uma pessoa boa e sempre estarem ao meu lado. Ao meu irmão Thiago e minha cunhada Vanessa pelo apoio e motivação.

Ao Prof. Versiane Albis Leão pelos ensinamentos, suas orientações e por toda confiança depositada em mim, acreditando na minha capacidade para concluir o mestrado.

Aos amigos Liliane Coelho, Suzimara Reis, Michel Rodrigues e Andréia Resende que foram pessoas determinantes na busca pelo desenvolvimento deste trabalho, com toda contribuição intelectual e apoio diário.

Aos companheiros do laboratório de Bio&Hidrometalurgia, Romeu Giardini, Renata Pires, Giselle Cândido, Letícia Cheloni, Gabriela Sampaio, Lucas Sanches, Flávio Luiz, Flávio Luciano, Angélica Martins, Guilherme Patto, Nayara Quites, Arthur Bernardo, Leandro Moreira, Ludmila Fagundes, Flávia Donária, Isabel Cristina, Natália Barboza, e Sérgio Chaves pelas contribuições diárias, disponibilidade, paciência e, também, pelos momentos de descontração e lazer.

Aos amigos que o mestrado me concedeu, Leandro Augusto e Ricardo Figueiredo, pelo apoio e companheirismo.

Ao Prof^o Victor de Alvarenga e aos seus alunos Tasso Machado e Matheus Simplício, pela colaboração nas análises de DRX.

A todos do laboratório NanoLab pela colaboração nas análises de MEV/EDS e XRF.

A todos do laboratório Microscopia ótica e Difractometria de Raios-X, pela colaboração nas análises de distribuição granulométrica a laser.

A todos do laboratório de Processamento mineral pela colaboração no peneiramento e quarteamento das amostras, e também no peneiramento a úmido.

Aos técnicos Graciliano, Paulo e Anísio pela colaboração em diversas situações do mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado.

À CAPES, CNPq, FAPEMIG e Finep pelo financiamento da pesquisa.

A todos os amigos e familiares que, de perto ou de longe, contribuíram de alguma forma para a realização deste sonho. Muito obrigado.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS.....	14
2.1	Objetivo geral	14
2.2	Objetivos específicos	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1	Dissolução do ouro	15
3.2	Lixiviação do ouro pelo íon cloreto.....	17
3.3	Soluções de cloreto-hipoclorito como alternativa ao cianeto	19
3.4	Estabilidade das soluções de hipoclorito	21
4	MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1	Homogeneização e quarteamento	25
4.2	Caracterização da Amostra Inicial e dos Resíduos da Lixiviação	25
4.3	Cianetação da Amostra Inicial.....	27
4.4	Lixiviação do Ouro pelo Sistema Cloreto-Hipoclorito.....	27
4.4.1	Determinação dos valores ótimos de concentração e de pH	27
4.4.2	Extração do ouro a partir da amostra como recebida (bruta)	28
4.4.3	Extração do ouro no pH natural da solução de lixiviação (sem correção do pH)	28
4.4.4	Efeito da razão sólido/líquido	29
4.4.5	Extração do ouro em dois estágios	29
4.4.6	Extração do ouro em ensaios sem exposição à luz.....	30
4.5	Estabilidade das soluções de hipoclorito	30
4.6	Precipitação do cálcio	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1	Caracterização da Amostra Inicial.....	32

5.2	Cianetação da Amostra.....	35
5.3	Determinação dos valores ótimos das concentrações de NaCl e Ca(OCl) ₂	36
5.4	Determinação do pH ótimo do sistema na lixiviação do ouro.....	40
5.5	Extração de ouro a partir da amostra como recebida (70% < 37µm)	42
5.6	Efeito da razão sólido/líquido da polpa na extração do ouro	43
5.7	Extração do ouro em dois estágios	44
5.8	Degradação do hipoclorito durante a lixiviação do ouro.....	46
5.8.1	Decaimento da concentração de OCl ⁻ na lixiviação no pH de estudo (4-5).....	46
5.8.2	Decaimento da concentração de OCl ⁻ na lixiviação em pH natural do sistema.	47
5.8.3	Decaimento da concentração de OCl ⁻ no sistema cujo pH foi ajustado com HCl	48
5.8.4	Decaimento da concentração de OCl ⁻ na ausência de luz	49
5.8.5	Decaimento da concentração de OCl ⁻ durante a lixiviação da amostra como recebida	50
5.9	Caracterização do resíduo sólido.....	51
6	CONCLUSÕES.....	55
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	56
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Especiação do hipoclorito em sistemas aquosos, a 25°C e $I \rightarrow 0$, para concentração de íons cloreto igual a 1,0mol/L.....	18
Figura 4.1 – Fluxograma experimental do estudo da lixiviação do ouro pelo sistema cloreto-hipoclorito.	24
Figura 5.1 – Distribuição granulométrica por porcentagens de amostra acumulada abaixo de 37,0µm.	32
Figura 5.2 – Difratoograma de Raios- X (DRX) da amostra inicial com granulometria abaixo de 37,0µm, sendo O: óxido de ferro; Q: quartzo; M: muscovita.	34
Figura 5.3 – Imagens da amostra inicial utilizada nos experimentos de lixiviação do ouro obtidas em MEV-EDS (a) e (b): (1) óxido de ferro, (2) quartzo, (3) quartzo, (4) óxido de ferro, quartzo e muscovita, (5) quartzo.	35
Figura 5.4 – Extração do ouro por cianetação em função do tempo. Foram usados 1,5L de solução contendo 2g de cianeto de sódio (NaCN), 1/10 (m/v), pH 11-12 (ajuste c/ (NaOH)), amostra abaixo 37,0µm, sob agitação e aeração constante, e temperatura ambiente durante 24h.....	36
Figura 5.5 – Efeito da concentração de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ na lixiviação do ouro pelo sistema cloreto – hipoclorito em função do tempo. Condições experimentais: 10g/L de NaCl, 1/10 (m/v), amostra abaixo de 37,0µm, pH na faixa 5-6, sob agitação magnética em temperatura ambiente, durante 180min.....	37
Figura 5.6 – Efeito da concentração de cloreto de sódio na lixiviação do ouro pelo sistema cloreto – hipoclorito. Condições experimentais: 10g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 1/10 (m/v), amostra abaixo de 37,0µm, pH na faixa 5-6, agitação magnética em temperatura ambiente.....	38
Figura 5.7 – Efeito das concentrações ótimas de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ (25g/L) e NaCl (15g/L) na lixiviação do ouro em função do tempo. As condições experimentais foram 1/10 (m/v), amostra abaixo de 37,0µm, ajuste de pH na faixa 5-6, sob agitação magnética em temperatura ambiente, durante 180min.....	39
Figura 5.8 – Efeito de diferentes faixas de pH na lixiviação do ouro pelo sistema cloreto – hipoclorito. Condições experimentais foram 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ e 15g/L de NaCl, 1/10 (m/v), amostra abaixo de 37,0µm, sob agitação magnética em temperatura ambiente.	40
Figura 5.9 – Lixiviação do ouro da amostra como recebida (70% < 37µm), condições ótimas de concentração (25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ e 15g/L de NaCl), 1/10 (m/v), pH 4-5, sob agitação	

magnética em temperatura ambiente, durante 180min.....	42
Figura 5.10 – Lixiviação do ouro em função da razão sólido/líquido (m/v). Condições ótimas de concentração (25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ e 15g/L de NaCl), pH 4-5, amostra abaixo de 37,0 μm , sob agitação magnética em temperatura ambiente, durante 180min.....	44
Figura 5.11 – Lixiviação do ouro em dois estágios, para condições ótimas de concentração (25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ e 15g/L de NaCl), 1/10 (m/v), pH 4-5, amostra abaixo de 37,0 μm , sob agitação magnética em temperatura ambiente, durante 180min.	45
Figura 5.12 – Variação da concentração de íons hipoclorito de uma solução contendo 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 15g/L de NaCl, em pH 4-5, na ausência e com presença de sólido (1/10 m/v), em função do tempo.	47
Figura 5.13 – Variação da concentração de íons hipoclorito de uma solução contendo 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 15g/L de NaCl e pH natural da solução na ausência e com presença de sólido.	48
Figura 5.14 – Variação da concentração de íons hipoclorito de uma solução contendo 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 15g/L de NaCl, em pH 4-5, na ausência e com presença de sólido (1/10 m/v), em função do tempo.	49
Figura 5.15 – Variação da concentração de íons hipoclorito de uma solução em confinamento de luz, contendo 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 15g/L de NaCl, em pH 4-5, na ausência e com presença de sólido (1/10 m/v), em função do tempo.....	50
Figura 5.16 – Decaimento da concentração de íons hipoclorito durante a lixiviação da amostra sem classificação, contendo 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 15g/L de NaCl, em pH 4-5, na ausência e com presença de sólido (1/10 m/v), em função do tempo.	51
Figura 5.17 – Difrátograma de Raios- X (DRX) do resíduo sólido proveniente da lixiviação contendo 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 15g/L de NaCl, em pH 4-5, sendo O: óxido de ferro; Q: quartzo; M: muscovita; G: gesso.....	52
Figura 5.18 – Variação da concentração do cálcio presente em solução contendo 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ e 15g/L de NaCl, em função do pH. O pH inicial = 12 e pH final = 1, pela adição de H_2SO_4	53
Figura 5.19 – Ensaio de lixiviação do ouro em que se utilizou HCl para o ajuste de pH do sistema em comparação com o H_2SO_4 , em condições ótimas de concentração (25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ e 15g/L de NaCl), pH 4-5, 1/10 (m/v), abaixo de 37 μm , sob agitação magnética em temperatura ambiente, durante 180min.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Alguns complexos de ouro de relevância para a hidrometalurgia e suas constantes de estabilidade (β).....	16
Tabela 3.2 – Condições típicas utilizadas na lixiviação do ouro com halogêneos.....	16
Tabela 5.1 – Composição de óxidos presente na amostra sólida e a perda ao fogo do material oxidado.	33
Tabela 5.2 – Avaliação semi quantitativa da amostra do concentrado por EDS (% em massa).	35
Tabela 5.3 – Variação do pH x Eh das soluções de cloreto-hipoclorito em condições normais de pH (11-12).	41

RESUMO

A busca por métodos mais amigáveis ao meio ambiente e com relação custo/benefício adequados tem sido realizada para oferecer alternativas ao uso do cianeto na lixiviação do ouro. Dentre os reagentes alternativos ao cianeto, tem-se a utilização da combinação dos íons cloreto e hipoclorito devido à sua capacidade de oxidação e complexação do ouro contido em minérios e concentrados. O presente estudo visa investigar a lixiviação de um material oxidado por soluções compostas por hipoclorito de cálcio e cloreto de sódio. A amostra de material oxidado foi separada, por peneiramento a úmido e a fração menor de $37\mu\text{m}$ ($<400\#$), utilizada nos ensaios. Esta amostra continha 66,1% de Fe_2O_3 , 20,4% de SiO_2 , 1,7% de K_2O , 7,2% de Al_2O_3 e 1,1% de As_2O_5 bem como 35,7g/t de Au. Além disso, análises de DRX e MEV-EDS indicaram o óxido de ferro, quartzo e muscovita como as principais fases cristalinas presentes na amostra. Para efeito de comparação, a cianetação do material oxidado resultou em 90% de extração de ouro, em 24 horas de lixiviação. Nos ensaios de lixiviação pelo sistema cloreto-hipoclorito as condições de referência dos ensaios foram: tamanho de partícula $-37\mu\text{m}$, relação sólido/líquido igual a 10% (m/v), 10g/L de NaCl, 10g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, pH 5-6, durante 3 horas. Inicialmente, foram avaliados os efeitos da: (i) concentração de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, (ii) concentração de NaCl, e (iii) da faixa do pH na extração de ouro. Em seguida, foram investigadas a influência da densidade da polpa, lixiviação em pH natural do sistema, lixiviação da amostra bruta e lixiviação em dois estágios, além da estabilidade dos íons hipoclorito (OCl^-) e da precipitação de cálcio em solução. As concentrações ótimas determinadas para o $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ e NaCl foram de 25g/L e 15g/L, respectivamente, enquanto a faixa ótima de pH foi 4-6. Nestas condições, a extração final de ouro chegou a aproximadamente 84%. Variando a razão sólido/líquido de sólidos (10%, 20% e 30% (m/v)) observou-se que o menor valor resultou na maior extração de ouro (84%). A lixiviação em pH natural do sistema e da amostra bruta (sem separação por tamanho) atingiram baixas extrações de ouro (37% e 50%, respectivamente). Porém, a lixiviação em dois estágios propiciou a recuperação total de 90% do metal. Evidenciou-se a degradação dos íons hipoclorito e da possível catálise da decomposição do OCl^- pela presença do sólido. A precipitação do cálcio como gesso a partir da diminuição do pH do sistema foi observada devido ao uso do ácido sulfúrico para controle do pH. Concluindo, foram alcançadas altas extrações do metal em menores períodos de tempo (3h), ao contrário do método de cianetação cuja lixiviação é lenta. Por outro lado, é necessário utilizar quantidades significativas de reagente devido à instabilidade do hipoclorito, nas condições de pH recomendadas para elevada extração do ouro.

Palavras-chave: Lixiviação; Material oxidado; Ouro; Reagentes alternativos; Cloreto-hipoclorito; íon hipoclorito.

ABSTRACT

The search for environmentally friendly and cost-effective methods for gold extraction has been undertaken to provide alternatives to the use of cyanide leaching in the gold industry. Among such alternative reagents is the combination of chloride and hypochlorite ions due to their oxidation and complexation capacities for gold. Therefore, the current dissertation aimed at investigating gold leaching of an oxidized material by a solution comprising calcium hypochlorite and sodium chloride. The sample of the oxidized material was classified by wet sieving and the fraction below 37 μ m used in the tests. This sample contained 66.1% de Fe₂O₃, 20.4% de SiO₂, 1.7% de K₂O, 7.2% de Al₂O₃ and 1.1% de As₂O₅ as well as 35.7g/t de Au. In addition, XRD and SEM-EDS analysis revealed iron oxide, quartz and muscovite as the main crystalline phases in such sample. For comparison purposes, cyanidation of the oxidized material resulted in 90% gold extraction in 24 hours. The reference conditions for the leaching tests with the chloride-hypochlorite system were: particle size -37 μ m, solid/liquid ratio of 10% (m/v), 10g/L NaCl, 10g/L Ca(OCl)₂, pH 5-6, 3 hours of leaching. Initially, the effects of the: (i) Ca(OCl)₂ concentration, (ii) NaCl concentration, and (iii) pH range in the gold extraction were assessed. Subsequently, (iv) the effect of pulp density, (v) leaching in the natural pH of the system, (vi) leaching of the “as received” sample (without particle size classification) and (vii) two stage leaching were determined. In addition, the stability of the hypochlorite solutions (OCl⁻) and also calcium precipitation as gypsum were investigated. The ideal concentrations of Ca(OCl)₂ and NaCl were determined as 25g/L and 15g/L, respectively, whereas the optimal pH range was 4-6. Under these conditions, the final gold extraction reached approximately 84%. By varying the solids content of the pulp (10%, 20% and 30%), it was observed that the lower value resulted in greater gold extraction (84%). Leaching at the natural pH of the hypochlorite solutions and the “as received” material reached low gold extractions (37% and 50%, respectively). However, the two-stage leaching resulted in 90% gold recovery. The degradation of the hypochlorite solution and the possible catalytic effect of the presence of the solid were evidenced. The precipitation of calcium as gypsum during the change of the pH of the solution was observed due to the use of sulphuric acid for pH control. Summarizing, high gold extractions were achieved in shorter periods of time (3 hours), as compared to the cyanidation of the same sample. On the other hand, it was necessary to use significant amounts of reagent due to hypochlorite instability at the pH conditions recommended for high gold extractions.

Key-words: Leaching, oxidized materials, alternative reagentes, chloride-hypochloride leaching, hypochloride ions.

1 INTRODUÇÃO

A cianetação é a principal tecnologia para extração de ouro, pois é relativamente simples, oferece alta seletividade e é de aplicação industrial consolidada. No entanto, as questões ambientais associadas ao uso de cianeto, juntamente com a descoberta de depósitos contendo minérios refratários de baixo teor, justificam o desenvolvimento de processos para melhorar a extração do metal usando lixiviantes alternativos. Além disto, a aplicação do cianeto como lixiviante apresenta certas limitações, como por exemplo, as baixas velocidades de dissolução do ouro e a necessidade de neutralização das polpas provenientes de pré-tratamentos oxidativos ácidos (TRINDADE e BARBOSA, 2002; NIKOLOSK e STOCKTON, 2000).

Dentre os possíveis reagentes alternativos à cianetação, os mais promissores são o tiosulfato, a tiouréia e alguns halogêneos. Neste contexto, a tiouréia é considerada eficiente, porém apresenta problemas semelhantes ao cianeto em termos de sua toxicidade. Já o tiosulfato é um reagente alternativo para o qual a cinética de dissolução de ouro é relativamente lenta, além de apresentar dificuldades no controle do processo. Por outro lado, as tecnologias de processamento aquoso que utilizam halogêneos, principalmente o cloro, tem um potencial de aplicação significativo em termos de recuperação do ouro, de forma mais ambientalmente amigável (NIKOLOSK e STOCKTON, 2000).

A utilização do cloro para a lixiviação de ouro tem uma longa história. Antes de ser quase totalmente abandonado após o desenvolvimento da cianetação, chegou a ser o principal reagente utilizado para a extração de ouro, na segunda metade do século XIX. O cloro era aplicado no pré-tratamento de minérios refratários, semi-refratários e carbonáceos. As maiores dificuldades enfrentadas naquela época para o uso deste reagente eram o alto custo do reagente, a alta reatividade com os sulfetos metálicos (resultando em consumo excessivo do reagente), a baixa estabilidade dos complexos ouro-cloreto em comparação com o complexo ouro-cianeto e a natureza altamente corrosiva das soluções ácidas. No entanto, a taxa de dissolução de ouro em soluções de cloro é maior do que a obtida em condições normais de lixiviação com cianeto (AYLMORE, 2005; TRINDADE e BARBOSA, 2002; NICOL *et al.*, 1987).

Ao se utilizar o cloro para realizar a lixiviação do ouro, destaca-se o uso de soluções híbridas contendo íons cloreto e hipoclorito como agentes complexante e oxidante, respectivamente. Vantagens da utilização destes reagentes são as suas baixas toxicidades associadas a níveis elevados de dissolução do metal, bem como a rapidez na extração, como já

citado (ALMEIDA, 1987; TÜKEL *et al.*, 1996).

Como as normas para utilização do cianeto tem se tornado cada vez mais restritivas, há a necessidade de se estudar reagentes alternativos para a extração do ouro, como por exemplo, o sistema cloreto-hipoclorito. Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo investigar a lixiviação de um material oxidado contendo ouro, utilizando-se o sistema cloreto-hipoclorito como agente lixiviante.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo o estudo da utilização do par cloreto de sódio/hipoclorito de cálcio como lixiviante de ouro.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar os valores ótimos das variáveis concentração dos reagentes, pH e tempo na extração do ouro;
- Investigar a estabilidade da solução de hipoclorito;
- Identificar os produtos de reação da acidificação do sistema lixiviante.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Dissolução do ouro

A lixiviação do ouro é efetuada a partir da combinação de agentes complexantes específicos com um agente oxidante. Na cianetação, o cianeto é utilizado na forma de sais (NaCN , KCN ou $\text{Ca}(\text{CN})_2$), para formar o complexo de ouro ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$), sendo o oxigênio do ar o agente oxidante (TRINDADE e BARBOSA, 2002).

A concentração de cianeto em solução é geralmente dez vezes menor do que quando são utilizados lixiviantes alternativos, tais como o cloro, o bromo e a tiouréia. Além disto, o íon cianeto é termodinamicamente instável em água e é naturalmente oxidado pelo ar e pela luz solar para espécies não tóxicas. Contudo, os riscos e problemas ambientais provenientes da utilização do cianeto despertaram o interesse pela busca de alternativas ambientalmente mais amigáveis para o processo de obtenção do ouro. Embora a cianetação direta convencional seja utilizada comercialmente para extração de metais preciosos, os vários estudos conduzidos com reagentes alternativos também se tornam interessantes por haver minerais que não respondem satisfatoriamente ao cianeto, classificados como refratários. Este fato justifica a necessidade de serem realizados pré-tratamentos oxidativos do minério, o que faz o processo de produção do metal ficar mais dispendioso (VALENZUELA, 2013; MARDSEN e HOUSE, 2006).

Dentre os possíveis reagentes alternativos, incluem-se a tiouréia, o tiosulfato, o tiocianato e alguns halogênios, como o cloro, o bromo e o iodo (GRANATO, 1986; ALMEIDA, 1987; TÜKEL *et al.*, 1996, TRINDADE e BARBOSA, 2002). A tabela 3.1 apresenta os complexos formados pela combinação destes ligantes com o ouro, assim como suas respectivas constantes de estabilidade (β).

A utilização de halogênios como lixiviantes alternativos ao cianeto é bem conhecida. Estes reagentes possuem propriedades químicas e termodinâmicas muito semelhantes como mostra a tabela 3.2 que apresenta características relevantes da lixiviação do ouro por halogêneos (MARDSEN e HOUSE, 2006; TRINDADE e BARBOSA, 2002).

Tabela 3.1 – Alguns complexos de ouro de relevância para a hidrometalurgia e suas constantes de estabilidade (β).

Adaptada: TRINDADE, 2002; MARDSEN e HOUSE, 2006.

Reagente	Ligante	Complexo	β_2 ou β_4 (a 25°C e I \rightarrow 0)
Cianeto	CN ⁻	Au(CN) ₂ ⁻	10 ³⁸
Tiouréia	NH ₂ CSNH ₂	Au(CS(NH ₂) ₂) ₂ ⁺	10 ²³
Bromo	Br ⁻	AuBr ₄ ⁻	10 ²⁵
Iodo	I ⁻	AuI ₂ ⁻	10 ¹⁸
Cloro	Cl ⁻	AuCl ₄ ⁻	10 ²⁶
Tiosulfato	S ₂ O ₃ ²⁻	Au(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	10 ²⁸
Tiocianato	SCN ⁻	Au(SCN) ₄ ⁻	10 ⁴²

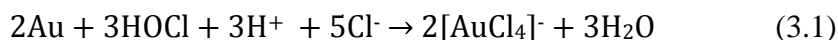
Tabela 3.2 – Condições típicas utilizadas na lixiviação do ouro com halogêneos.

Adaptada: AYLMORE (2005).

Reagentes	Oxidante	Condições típicas de lixiviação	pH
Cloro	Cl ₂ ou HOCl	5-10g/L Cl ₂ ; 5-10g/L NaCl	<3
Bromo	Br ⁻	2-5g/L Br ₂ ; 0-10g/L NaBr	5-8
Iodo	I ⁻	1g/L I ₂ ; 9g/L NaI	5-9

Para a extração de ouro de minérios e concentrados refratários, nos quais o metal está presente em uma matriz de sulfeto não porosa, normalmente contendo os minerais arsenopirita e pirita, o pré-tratamento oxidativo do mineral é essencial para oxidar os sulfetos e expor o ouro à solução de lixiviação (MARDSEN e HOUSE, 2006). Hasab *et al.* (2013a, 2013b) estudaram a lixiviação de um concentrado sulfetado refratário de ouro e citaram a reação de lixiviação do ouro pelo ácido hipocloroso (HOCl), que pode ser representada pela

equação 3.1.



3.2 Lixiviação do ouro pelo íon cloreto

O ouro é um metal muito estável na água, sendo o seu potencial de redução padrão maior do que o potencial de redução padrão da água (equações 3.2 a 3.4). Por esta razão, o oxigênio na água não é capaz de oxidar o ouro aos íons Au(I) e Au(III). Os potenciais de redução padrão para as semi-reações citadas são (LIDE, 2004):



Para materiais completamente oxidados, os processos de lixiviação baseados neste reagente tem como vantagem a capacidade de se atingir extrações elevadas, sendo evidenciada em alguns estudos a recuperação de 100% do metal (AYLMORE, 2005).

Durante a lixiviação, o metal é dissolvido em solução aquosa de íons cloreto formando complexos de Au^{3+} , de acordo com a equação 3.5:



Assim como nos processos de cianetação, em que se utiliza o oxigênio do ar como oxidante do ouro, para que ocorra a complexação do metal pelos íons cloreto é necessária a participação de um oxidante para produzir o íon Au^{3+} . Para isto, é utilizado o hipoclorito, a partir de sais de cálcio ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$) ou de sódio (NaOCl), que formarão o sistema cloreto-hipoclorito. O hipoclorito de cálcio é considerado mais estável e contém concentrações de cloro mais altas do que o sal de sódio (BLACK e VEATCH, 2010). Apesar disto, Baghalha (2007) ao estudar a lixiviação de um minério de ouro oxidado utilizando o sistema cloreto-hipoclorito, em temperatura ambiente, avaliando o efeito das concentrações de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ e NaOCl concluiu que o hipoclorito de cálcio produziu uma cinética de lixiviação do ouro três

vezes mais lenta do que o hipoclorito de sódio.

Quando se utiliza o hipoclorito como oxidante, a lixiviação envolve diferentes espécies, definidas em função do pH (figura 3.1), sendo elas: o cloro gasoso (Cl_2), o ácido hipocloroso (HOCl) e o íon hipoclorito (OCl^-). O ácido hipocloroso é um ácido fraco cujo pK_a é 7,5, a 25°C e $I \rightarrow 0$. Logo, a forma HOCl é predominante em valores de pH abaixo desse valor. Além disso, pode ser formado gás cloro dissolvido como espécie predominante se o pH for reduzido para valores abaixo de 3,5 na presença de íons cloreto. Contudo, dentre os oxidantes formados, o HOCl é o oxidante mais efetivo, pois é predominante no intervalo de pH em que se obtém alta velocidade de dissolução do ouro, além de não induzir a formação de cloro gasoso, altamente corrosivo (HASAB *et al.*, 2012; BLACK e VEATCH, 2010).

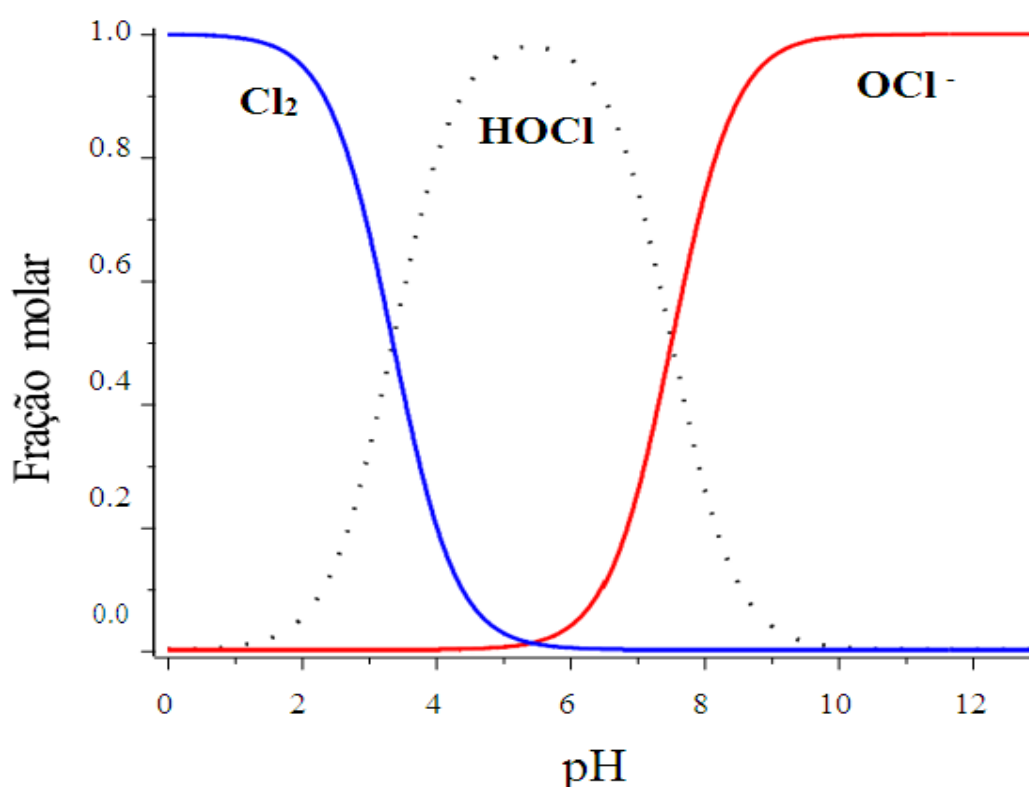
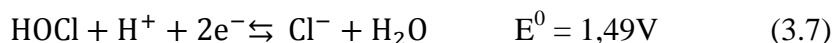


Figura 3.1 – Especiação do hipoclorito em sistemas aquosos, a 25°C e $I \rightarrow 0$, para concentração de íons cloreto igual a $1,0\text{mol/L}$.

Quando o cloro gasoso ou o ácido hipocloroso é o agente oxidante, as reações de redução são, respectivamente, as seguintes:





Como os potenciais das reações 3.6 e 3.7 são maiores do que o da reação 3.5, ambos os compostos podem oxidar o ouro ao estado trivalente, no estado padrão. Além disto, a equação 3.5 indica a necessidade de se complexar o íon Au^{3+} presente em solução para que se garanta a sua solubilização no sistema lixiviante. Neste caso, utilizam-se sais portadores de cloreto (como o NaCl) para formar o complexo AuCl_4^- , cujo valor da constante de estabilidade é $\log \beta_4 = 26$ (tabela 3.1). Cabe acrescentar que a reação com o cloro gasoso ocorre de forma rápida, em condições de pH abaixo de 2,5 (TRINDADE e BARBOSA, 2002).

Segundo Hasab *et al.* (2012), a diminuição do pH ocorrerá à medida que um concentrado sulfetado de ouro seja adicionado à solução de lixiviação contendo cloreto-hipoclorito, fato atribuído à oxidação de sulfeto e geração de ácido. Além disto, o Eh da polpa atingirá o seu valor mais alto quando o pH estiver abaixo de 7,5, devido ao ácido hipocloroso (HOCl) se tornar a espécie oxidante dominante.

3.3 Soluções de cloreto-hipoclorito como alternativa ao cianeto

A utilização de soluções de cloreto-hipoclorito como alternativa ao cianeto para a lixiviação do ouro tem sido estudada ao longo das últimas décadas por vários pesquisadores (BAGHALHA, 2007; HASAB *et al.*, 2014; HASAB *et al.*, 2013a; 2013b; HASAB *et al.*, 2012; NAM *et al.*, 2008; PUVVADA e MURTHY, 2000; YANUAR e SUPRAPTO, 2015).

No caso de minérios sulfetados as soluções oxidantes contendo ácido hipocloroso possibilitam que os sulfetos e o ouro sejam oxidados, simultaneamente (HASAB *et al.*, 2012). Os estudos da utilização do par cloreto-hipoclorito objetivam investigar os diferentes parâmetros do processo de lixiviação do ouro. O tamanho de partícula, as concentrações de hipoclorito e de cloreto, o pH e o Eh da polpa, bem como a razão sólido/líquido são, frequentemente, os parâmetros mais estudados.

Hasab *et al.* (2012) avaliaram o efeito de diferentes concentrações de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ (25 g/L, 50 g/L, 100g/L, 150g/L, 200g/L e 250g/L) e NaCl (100g/L, 150g/L, 200g/L, 250g/L e 300g/L) na oxidação dos sulfetos e lixiviação do ouro presente em um concentrado aurífero sulfetado contendo 27g/t, utilizando solução com pH inicial igual a 11, razão sólido/líquido de 1/5, agitação magnética, à 25°C, durante 2h. Os autores observaram que o pH decresceu até valores próximos de 7,5, atribuindo este fato à oxidação dos sulfetos

presentes na amostra sólida. Em seguida, o pH continuou a decrescer, porém se mantendo na faixa de formação do ácido hipocloroso ($\text{pH} < 7,5$), espécie considerada pelos autores como a melhor para se oxidar o ouro presente no sólido, e portanto, melhores extrações do ouro. Diante disso, os autores concluíram que 200g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ e 200g/L de NaCl foram as concentrações ótimas requeridas para uma extração final de 82% de ouro.

Em outro estudo realizado por Hasab *et al.* (2014), foram analisados os efeitos do tamanho de partícula na lixiviação do ouro presente em um concentrado de ouro refratário sulfetado (contendo 20,4g/t de Au), por uma solução de cloreto-hipoclorito. Os ensaios foram realizados utilizando-se 100g/L NaCl, 250g/L $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, pH inicial em 11, razão sólido/líquido de 1/20 e temperatura de 25°C. Ao longo da lixiviação da amostra, o pH decresceu até valores próximos de 7,5, sendo este fato atribuído à oxidação dos sulfetos presentes na amostra sólida. Posteriormente, o pH se manteve na faixa de formação do ácido hipocloroso ($\text{pH} < 7,5$), pelo qual se iniciou a oxidação do ouro presente no sólido, e portanto, as extrações do ouro. Os autores constataram que, com a diminuição do tamanho de partícula, o pH diminuiu mais rapidamente, provocando o aumento rápido do Eh, e consequentemente, na extração de ouro. Portanto, para tamanhos de partícula 90% < 18,2 μm , obteve-se uma extração de ouro de 86,3% em duas horas de ensaio.

Puvvada e Murthy (2000) investigaram a lixiviação do ouro presente em um concentrado calcopirítico (11,0g/t de Au) também utilizando soluções cloreto-hipoclorito. Os autores avaliaram o efeito da concentração volumétrica de hipoclorito de sódio (NaOCl) 14% (25mL/L, 50mL/L e 75mL/L), para 100g/L do concentrado, 25g/L de NaCl, razão sólido/líquido de 1/4, pH inicial em 7,0, durante 4h e em temperatura ambiente. Observaram que, para 25mL/L de NaClO , a dissolução do ouro aumentou constantemente com o tempo, enquanto que para 50mL/L e 75mL/L de NaClO , a tal variável foi mais rápida na primeira hora de lixiviação. Contudo, a extração para os três experimentos foi baixa e alcançou um máximo em torno de 30%, para 25mL/L de NaOCl . Puvvada e Murthy (2000) também avaliaram os efeitos das concentrações de NaCl (25g/L, 50g/L, 100g/L e 200g/L), utilizando 25mL/L de NaOCl , razão sólido/líquido de 1/4, durante 4h e em temperatura ambiente. Os autores observaram que, ao aumentarem a concentração de cloreto, a extração de ouro também foi aumentada, atingindo 40% para 200g/L do sal.

Yanuar e Suprpto (2015) realizaram estudos de lixiviação do ouro presente em um minério calcítico (CaCO_3), contendo 0,072% de ouro, por soluções cloreto-hipoclorito. Os autores investigaram a influência de diferentes concentrações de NaClO , 12% (0,16mol/L, 0,4 mol/L, 0,7 mol/L e 1,0 mol/L), em soluções contendo 10g/L de NaCl, 5mL de

HCl 37%, razão sólido/líquido 1/6, pH inicial em 13,5, à temperatura ambiente, durante 5h. Sendo assim, foi observado que a variação da concentração de NaOCl não apresentou um efeito significativo na extração do ouro, que atingiu o valor máximo de 34,8% para 0,16mol/L de NaOCl. Os autores atribuíram a baixa extração obtida à baixa reatividade do OCl^- em pH alcalinos. Yanuar e Suprpto (2015) também avaliaram o efeito de diferentes relações sólido/líquido (1/20, 1/10 e 1/6) na lixiviação do ouro. Foram utilizados 5,0mL de NaOCl 12% e 10g de NaCl em 60mL de solução lixivante, em temperatura ambiente, durante 5h de lixiviação. Os autores concluíram que aumentando a razão sólido/líquido, o percentual de extração do ouro foi reduzido, sendo que para 1/10 a extração foi em torno de 44% e, para razão 1/6, de 38%. Por fim, o melhor valor foi 1/20 com uma recuperação de ouro em torno de 89%.

3.4 Estabilidade das soluções de hipoclorito

Os reagentes contendo hipoclorito são inerentemente instáveis, o que faz com que o entendimento dos fatores que levam à sua decomposição seja necessário, permitindo que cuidados sejam tomados na aquisição, no armazenamento e na utilização do produto. (BLACK e VEATCH, 2010).

A velocidade de degradação do hipoclorito é influenciada pelas condições físicas e químicas da solução e geralmente dependente de fatores como a concentração do hipoclorito, o pH da solução, a concentração de impurezas que catalisam a decomposição do reagente e a exposição à luz (ADAM e GORDON, 1999).

O pH das soluções de hipoclorito é um fator importante na sua estabilidade. Sendo assim, é recomendado que se mantenham estas soluções em pH alcalinos, entre 11 e 13, por se tratar da faixa mais estável das solução de hipoclorito (BLACK e CORPORATION, 2010). Stanford *et al.* (2011) estudaram o controle do pH no armazenamento de soluções comerciais concentradas de hipoclorito e relataram que o armazenamento destas soluções a valores de pH abaixo de 11 não é recomendado, devido à rápida decomposição de hipoclorito para ácido hipocloroso. Portanto, os autores afirmam que a região de estabilidade destas soluções se encontra na faixa de 11 a 13, e que os fabricantes devem manter as especificações de controle de pH nestes valores.

O hipoclorito degrada-se para formar os íons cloreto, clorato (OCl_3^-) e oxigênio. O mecanismo de degradação do hipoclorito para a formação de íons de clorato (ClO_3^-) envolve três moléculas de OCl^- que se degradam para formar uma molécula de ClO_3^- , como mostrado

na reação 3.8 (BLACK e VEATCH, 2010).



A velocidade de decomposição do hipoclorito está diretamente ligada à concentração inicial utilizada, de modo que a decomposição ocorre de forma mais rápida logo após a solução ser preparada (BLACK e VEATCH, 2010). Segundo Lippincott (1997), o íon clorato é um subproduto obtido a partir de soluções contendo em sua composição hipoclorito de sódio ou de cálcio, utilizados para o tratamento de água. Segundo o autor, a formação dos íons clorato se dá no momento inicial da preparação das soluções alvejantes, em valores de pH próximos de 10.

Baghalha (2007) submeteu um concentrado contendo ouro à lixiviação pelo par cloreto-hipoclorito à temperatura ambiente, sendo que uma das metas era determinar a influência da concentração de HCl utilizada para acidificar o sistema cloreto-hipoclorito, na lixiviação do ouro. O efeito da acidez inicial foi estudado para três concentrações de HCl (0,0g/L, 3,3g/L e 9,0g/L). O melhor resultado de lixiviação de ouro, em termos de cinética e recuperação, foi obtido para 9g/L de HCl adicionados. Sem a presença de HCl (0g/L) o pH inicial foi igual a 11 e o consumo de OCl^- foi baixo para uma cinética muito lenta de lixiviação do ouro. Por outro lado, quando o sistema lixivante foi acidificado adicionando-se 9g/L de HCl, o pH inicial foi de 7,3, e a cinética de lixiviação foi mais rápida, atingindo 67% de extração do metal, em 4h. No entanto, o consumo inicial de OCl^- neste ensaio foi muito alto, isto é, 63% em 0,25h. Este consumo elevado de íons hipoclorito demonstrou que a acidificação do sistema lixivante contendo hipoclorito provoca uma alta decomposição do OCl^- .

Sizeneva *et al.* (2004) estudaram a influência do pH (na faixa de 6,5-8,0) na decomposição de soluções industriais de hipoclorito de sódio, a 25°C, a partir do cálculo das constantes de velocidade destas reações. Para isto, a acidificação do meio foi feita pela adição de H_2SO_4 às soluções. Os autores afirmaram que a reação de decomposição nesta faixa de pH é de segunda ordem e a estabilidade das soluções de hipoclorito de sódio depende fortemente da atividade dos íons hidrogênio. Além disto, Sizeneva *et al.* (2004) observaram que uma máxima decomposição do íon hipoclorito ocorreu em valores de pH próximos a 7.

Kim *et al.* (2012) realizaram um estudo com o objetivo de avaliar a decomposição do hipoclorito em soluções contendo íons metálicos. Os autores testaram óxidos de Ni, Co, Fe e Cu, adicionando-se 0,02g de cada catalisador em 12,0mL de soluções de hipoclorito

(310mg/L) e determinando as concentrações de hipoclorito nas soluções ao longo do tempo. Como resultado, Kim *et al.* (2012) observaram que o catalisador óxido de níquel proporcionou a decomposição mais rápida do hipoclorito em solução. Por fim, a taxa de decomposição de hipoclorito pelos catalisadores seguia a seguinte ordem: $Ni > Co > Cu > Fe$.

Os hipocloritos de cálcio e de sódio são também sensíveis à luz, fato este que faz com que tanto na fase sólida quanto em soluções, eles sofram decomposição quando expostos à luz ultravioleta. Diande disto, estes reagentes e suas soluções devem ser armazenadas em locais arejados, secos e em ambientes escuros para se evitar a degradação acentuada do hipoclorito (BLACK e VEATCH, 2010). Clarkson *et al.* (2001) realizaram a análise da degradação do hipoclorito de sódio contido em alvejantes comerciais, cujo pH é alcalino, e em soluções preparadas a 1% e a 4%, para condições de armazenamento e de uso clínico. Os tipos de armazenamento testados foram em garrafas de plástico abertas e fechadas, em seringas expostas à luz solar e mantidas no escuro, em recipientes abertos e fechados de aço inoxidável e em soluções aquecidas a 50°C. Como resultado, os autores observaram que as soluções presentes em seringas expostas a luz solar apresentaram uma degradação mais acelerada do hipoclorito, e também em recipientes abertos. Clarkson *et al.* (2001) concluíram que estas soluções devem ser armazenadas em recipientes fechados e sem contato com a luz, para que seja mantida a estabilidade química do hipoclorito por um maior período de tempo.

Pode-se observar que o pH para se garantir maior estabilidade das soluções de hipoclorito se encontra entre 11 e 13. Além disso, tanto para pH alcalino ($pH < 11$), quanto para a acidificação do sistema lixiviante utilizando-se ácidos fortes (como o HCl e H₂SO₄), diferentes condições de pH irão causar o consumido do reagente. Portanto, tem-se que o pH de degradação do hipoclorito se encontra abaixo de 11, fazendo-se necessário investigar a influência de cada parâmetro citado (concentração de Ca(OCl)₂, pH do sistema, presença de impurezas que catalisam a decomposição do hipoclorito e a exposição à luz) para se dimensionar a influência de cada caso na degradação do OCl⁻.

Com base nesta revisão da literatura, a seguir o sistema cloreto-hipoclorito será utilizado como lixiviante do ouro presente em um material oxidado. No próximo capítulo, o procedimento experimental é descrito.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra utilizada nos experimentos trata-se de um material oxidado contendo cerca de 45,3g/t de Au. A figura 4.1 apresenta o fluxograma experimental para o desenvolvimento das atividades propostas no presente trabalho.

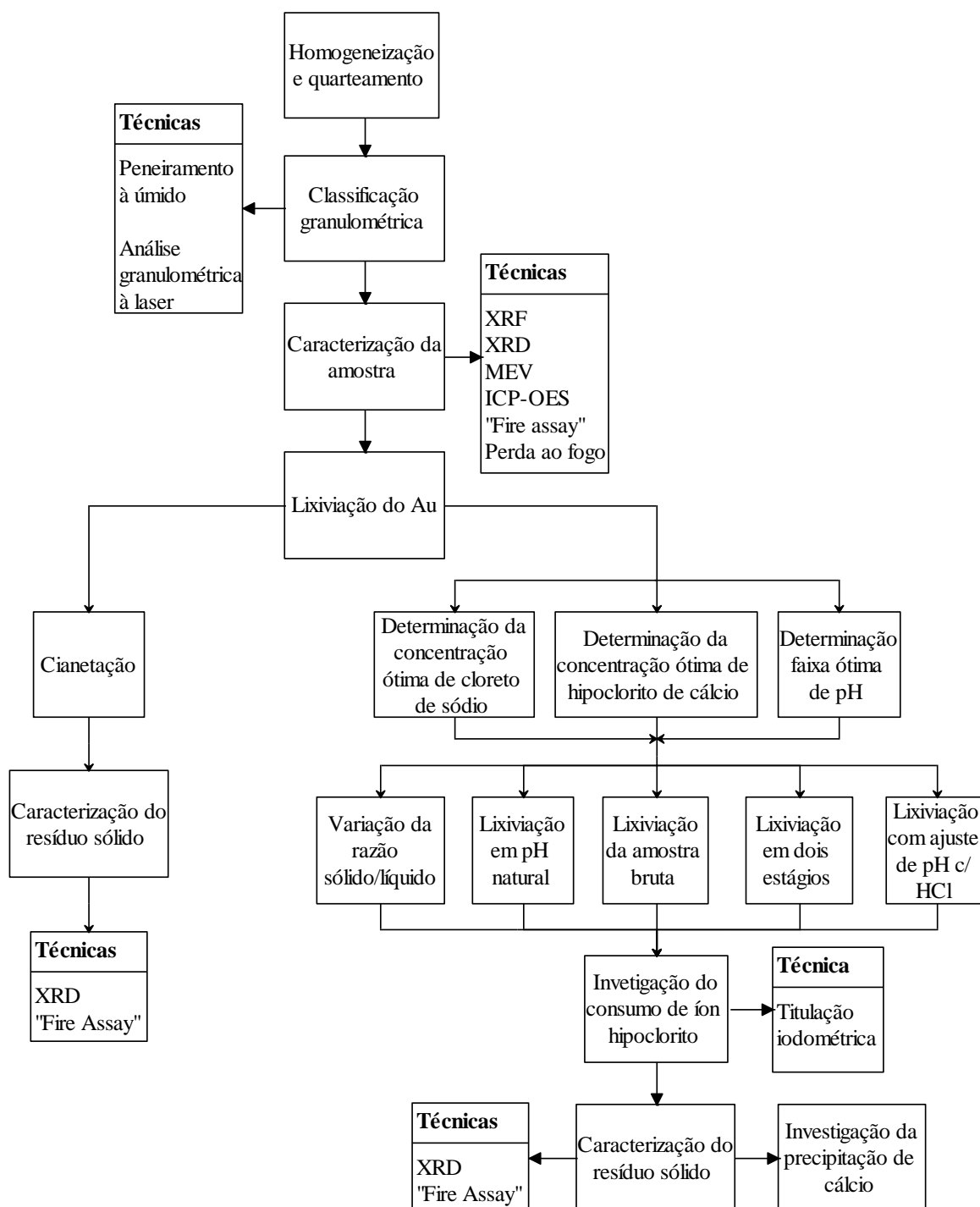


Figura 4.1 – Fluxograma experimental do estudo da lixiviação do ouro pelo sistema cloreto-hipoclorito.

Para a preparação das soluções lixiviantes, foi utilizado o hipoclorito de cálcio (65%) (NeoClor). O reagente é um granulado branco, de odor clorado, com solubilidade em água de 243g/L. Outro reagente utilizado para a preparação das soluções lixiviantes foi o cloreto de sódio (pa) (*Synth*). Para a preparação e desenvolvimento dos ensaios, as soluções lixiviantes foram mantidas à temperatura ambiente, cujo valor corresponde, aproximadamente, a 20°C.

4.1 Homogeneização e quarteamento

Inicialmente, foi feita a determinação do teor do ouro presente na amostra pelo método de “fire assay”, que indicou um teor de 45,3g/t. Posteriormente, a amostra foi homogeneizada em lona seguida de quarteamento, de acordo com o método manual de pilhas cônicas. Em seguida, uma sub-amostra foi submetida à análise granulométrica que indicou que aproximadamente 70% do material encontravam-se abaixo de 37,0µm. Decidiu-se que um corte seria feito em 37,0µm e a amostra de menor tamanho seria usada nos ensaios de lixiviação. Tal procedimento foi conduzido a úmido utilizando-se uma peneira de laboratório.

Logo após o peneiramento a úmido, os sólidos retidos na peneira com abertura de 37,0µm foram secos em estufa, a 100°C. Já os recipientes contendo polpa formada pelos sólidos com tamanho abaixo de 37,0µm foram deixados decantando durante dois dias. Em seguida, esta polpa foi filtrada em um filtro prensa e, posteriormente, os sólidos foram também secos em estufa, mantida a 100°C. Por fim, as amostras secas do sólido de ambas granulometrias (-37,0µm e +37,0µm) foram pesadas em uma balança de precisão e reservados para os ensaios de lixiviação. Para se determinar a distribuição granulométrica da amostra do material abaixo de 37,0µm, foi utilizado um granulômetro a laser (Particle Size Analyser, Cilas - modelo 1064), sendo esta análise realizada em triplicata.

Ao se selecionar a faixa granulométrica de trabalho como sendo a abaixo de 37,0µm, realizou-se a homogeneização em lona seguida de quarteamento da massa obtida, de acordo com o método manual de pilhas cônicas, e novamente foi feita a determinação do teor do ouro pelo método de “fire assay”, que indicou um teor de 35,7g/t.

4.2 Caracterização da Amostra Inicial e dos Resíduos da Lixiviação

A caracterização do sólido inicial e dos resíduos de lixiviação foi realizada através das técnicas de fluorescência de raios-X (XRF) (Shimadzu, modelo EDX-720ny), difração de raios-X (DRX) (PanAnalytical, modelo Empirean) com radiação CuK α , numa faixa de

varredura de 2θ entre 8° e 80° . Também foi utilizado o método de espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (725/ES - Varian®) e o método de microscopia eletrônica de varredura acoplada ao sistema de espectroscopia por energia dispersa (MEV-EDS) (Tescan, modelo veg 3).

Para se determinar quantitativamente os teores dos elementos presente na amostra sólida, foram realizados ataques multiácidos utilizando-se ácido clorídrico (HCl) (pa), ácido nítrico (HNO₃) (pa) e ácido perclórico (HClO₄) (pa) para a decomposição de fases minerais como óxidos, sulfetos e hidróxidos, assim como o ácido fluorídrico (pa), para a remoção de silicatos. Para isso, pesaram-se 0,25g de amostra de sólido, em triplicata, que foram transferidos para béqueres de teflon. Em seguida, adicionaram-se 20mL de HCl e de HNO₃ concentrados aos béqueres, posteriormente levados à uma chapa de aquecimento a 180°C . Após evaporação quase completa destes ácidos, adicionaram-se 10mL de HF e 20mL HClO₄, ambos concentrados. Ao se observar a diminuição quase total do volume presente, adicionaram-se novamente as mesmas quantidades de HCl e HNO₃. Este procedimento foi realizado até que fosse observada a dissolução completa dos sólidos. Posteriormente, as amostras foram filtradas em papel filtro faixa azul e transferida para balões de 250mL, aferindo-se o volume com água destilada. Logo após, as soluções formadas foram encaminhadas para análise no ICP-OES (SAMPAIO, 2012).

A quantificação do silício presente na amostra oxidada foi realizada a partir da dissolução do sólido por fusão. Nesta análise, pesaram-se 0,25g de amostra sólida, em duplicata, transferidos em seguida para cadinhos de platina. Posteriormente, adicionou-se carbonato de sódio (Na₂CO₃) e bórax aos cadinhos para atuar como fundentes, sendo a mistura homogeneizada e levada à fusão em forno mufla, à 900°C , durante 1h. Uma vez fundida, lavou-se as massas com soluções de HCl para a solubilização do produto. Por fim, as soluções foram filtradas em papel filtro faixa azul, sendo os volumes aferidos com água destilada em balões volumétricos de 250mL para posterior análise no ICP-OES.

Investigou-se também a perda ao fogo da amostra. As análises foram realizadas em triplicata, pesando-se 1,0g do material, previamente mantido em estufa à 100°C durante 2h. Os cadinhos de porcelana utilizados foram levados ao forno mufla à 600°C , durante 15min, e posteriormente pesados para que se obtesse a massa real de cada um dos recipientes. Posteriormente, adicionaram-se as massas de sólido aos cadinhos, registrando a massa total de cada recipiente. Logo após, os cadinhos foram levados ao forno mufla, a 1000°C , para que as amostras fossem incineradas durante 2h. Ao fim deste período, os cadinhos foram retirados do forno mufla e levados à um dessecador para serem resfriados. Os cadinhos foram então

pesados e a perda de massa foi calculada.

4.3 Cianetação da Amostra Inicial

Para efeito comparativo, foram realizados experimentos de cianetação do material em estudo ($<37\mu\text{m}$). Inicialmente, realizou-se a lavagem do sólido (150g) em béqueres contendo 1,5L de água destilada, razão sólido/ líquido de 1/10 (m/v), sob agitação magnética e temperatura ambiente, durante 1h. Em seguida, filtrou-se a polpa para que fosse conduzida à etapa de cianetação. A cianetação foi realizada em erlenmeyers contendo 1,5L de água destilada, adicionando-se em seguida 2g de cianeto de sódio (NaCN) ao sistema e mantendo-o sob agitação e aeração constante, em temperatura ambiente. O pH foi ajustado para a faixa 11-12, adicionando-se hidróxido de sódio (NaOH) ao ensaio. Foram coletadas amostras de 20mL da solução após 0,5h, 1h, 2h, 3h, 6h, 12h e 24h de ensaio, filtrando-as em papel filtro faixa azul, para posterior análise do ouro. Por fim, o sólido foi filtrado e lavado com solução de hipoclorito de sódio comercial para degradação do cianeto. O sólido resultante foi coletado e analisado pelo método de “fire assay” para a análise do ouro presente no resíduo de sólido.

4.4 Lixiviação do Ouro pelo Sistema Cloreto-Hipoclorito

4.4.1 Determinação dos valores ótimos de concentração e de pH

O estudo do efeito da concentração do cloreto de sódio (NaCl) na lixiviação do ouro utilizando-se o sistema cloreto de sódio-hipoclorito de cálcio foi realizado para diferentes concentrações de NaCl (1g/L, 5g/L, 10g/L, 15g/L, 20g/L, 25g/L e 30g/L). Estes ensaios foram realizados em duplicata, em reatores de 1L, contendo 500mL de água destilada, 10g/L de hipoclorito de cálcio ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$), 50g de sólido (1/10 (m/v)) com granulometria abaixo de $37,0\mu\text{m}$ e pH ajustado com H_2SO_4 em 5-6 utilizando um equipamento Hanna – modelo HI-8424. A polpa era mantida sob agitação magnética em temperatura ambiente durante o ensaio e foram coletadas amostras de 10mL das soluções após 15min, 30min, 60min, 120min e 180min de ensaio para análise do ouro.

Para avaliar o efeito da concentração do $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ na extração de ouro foram realizados ensaios, em duplicata, com diferentes concentrações do sal (1g/L, 5g/L, 10g/L, 15g/L, 20g/L, 25g/L e 30g/L), na presença de 10g/L de NaCl. O procedimento experimental utilizado durante a determinação do efeito desta variável foi o mesmo aplicado nos estudos do efeito da concentração do NaCl.

A investigação dos valores ótimos do pH para a extração do ouro foi realizada, em duplicata, para diferentes faixas ajustadas pela adição de H_2SO_4 (2-3, 3-4, 4-5, 5-6 e 6-7) e para o pH natural da polpa (11-12), em um sistema preparado em reatores de 1L, contendo 500mL de água destilada, 25g/L de $Ca(OCl)_2$ e 15g/L de NaCl. As demais condições experimentais foram semelhantes às utilizadas no estudo da concentração de NaCl. Acompanhou-se também os valores de Eh (Digimed – modelo DM-22, eletrodo combinado de Platina DMR-CP1), após ajustes do pH (Hanna – modelo HI-8424).

Devido à possível formação de gás cloro, os experimentos foram realizados no interior de uma capela. As amostras coletadas para análise química eram filtradas em papel faixa azul e levadas para análise de ouro no ICP-OES. As polpas residuais também eram filtradas a vácuo em papel faixa azul, secas em estufa, a 50°C e os sólidos levados para análise de DRX.

4.4.2 Extração do ouro a partir da amostra como recebida (bruta)

Para se avaliar a lixiviação do ouro a partir da amostra que não foi submetida a separação granulométrica (como enviada pela empresa), utilizou-se o sistema cloreto de sódio-hipoclorito de cálcio em condições ótimas de concentração dos sais e pH (25g/L de $Ca(OCl)_2$, 15g/L de NCl e pH 4-5). Estes ensaios foram realizados em duplicata, em reatores de 1L, contendo 500mL de água destilada, 50g de sólido (1/10 (m/v)) e pH ajustado com H_2SO_4 em um equipamento Hanna – modelo HI-8424, durante 180min de lixiviação. A polpa era mantida sob agitação magnética em temperatura ambiente e foram coletadas amostras de 10mL das soluções após 15min, 30min, 60min, 120min e 180min de ensaio, filtrando-as em papel filtro faixa azul, para em seguida serem analisadas no ICP-OES. Posteriormente, as polpas residuais eram filtradas a vácuo em papel faixa azul, secas em estufa a 50°C.

4.4.3 Extração do ouro no pH natural da solução de lixiviação (sem correção do pH)

Ensaio de lixiviação do ouro foi realizado a fim de se determinar a extração do ouro presente na amostra sólida, pelo sistema cloreto de sódio-hipoclorito de cálcio, porém sem ajuste do pH, ou seja, em condições naturais do sistema (pH 11-12). Para tal, foram realizados ensaios, em duplicata, em condições ótimas de concentração (25g/L $Ca(OCl)_2$ e 15g/L de NaCl), utilizando-se reatores de 1L, contendo 500mL de água destilada e 50g de sólido (1/10 (m/v)) com granulometria abaixo de 37,0 μ m. A polpa era mantida sob agitação magnética em temperatura ambiente durante o ensaio. Foram coletadas amostras de 10mL das

soluções após 15min, 30min, 60min, 120min e 180min de ensaio, filtrando-as em papel filtro faixa azul, sendo a fase líquida enviada para análise do ouro no ICP-OES. Por fim, as polpas residuais eram filtradas a vácuo em papel faixa azul, secas em estufa a 50°C.

4.4.4 Efeito da razão sólido/líquido

Os estudos do efeito da razão sólido/líquido na lixiviação do ouro utilizando o sistema cloreto de sódio-hipoclorito de cálcio foram realizados para razões sólido/líquido de 1/10, 1/5 e 1/3 (m/v), sólido com granulometria abaixo de 37,0µm. Estes ensaios foram realizados em duplicata, em reatores de 1L, contendo 500mL de água destilada, 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 15g/L de NaCl e pH ajustado com H_2SO_4 em 4-5 em um dispositivo Hanna – modelo HI-8424, durante 180min de lixiviação. A polpa era mantida sob agitação magnética em temperatura ambiente durante o ensaio. Foram coletados 10mL da solução lixiviante em cada ensaio, em diferentes intervalos de tempo (15min, 30min, 60min, 120min e 180min), filtrando-as, em seguida, em papel filtro faixa azul, para posterior análise do ouro no ICP-OES. Por fim, as polpas residuais eram filtradas a vácuo em papel faixa azul, levando-as em seguida para serem secas em estufa a 50°C.

4.4.5 Extração do ouro em dois estágios

A fim de se tentar obter maiores extrações de ouro durante a lixiviação pelo sistema cloreto de sódio-hipoclorito de cálcio, foram realizados ensaios em dois estágios. No primeiro estágio, utilizou-se o sistema de lixiviação em condições ótimas de concentração e pH (25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 15g/L de NaCl e pH 4-5), sendo o ensaio realizado em reator de 1L, contendo 500mL de água destilada, 10g/L de hipoclorito de cálcio ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$), 50g de sólido (1/10 (m/v)) com granulometria abaixo de 37,0µm e pH ajustado com H_2SO_4 , durante 180min de lixiviação. A polpa era mantida sob agitação magnética em temperatura ambiente durante o ensaio, coletando-se amostras de 10mL das soluções após 15min, 30min, 60min, 120min e 180min de ensaio, filtrando-as em papel filtro faixa azul, e levando a fase aquosa para análise do ouro no ICP-OES. Após o fim do primeiro estágio, o resíduo sólido foi filtrado a vácuo utilizando-se papel filtro faixa azul, e em seguida repulpado em outra solução com as mesmas condições utilizadas na primeira etapa. Por fim, as amostras coletadas na segunda etapa (após 15min, 30min, 60min, 120min e 180min) foram filtradas em papel filtro faixa azul e levadas ao ICP-OES para a análise do ouro extraído. Já as polpas residuais foram filtradas a vácuo em

papel faixa azul e secas em estufa a 50°C.

4.4.6 Extração do ouro em ensaios sem exposição à luz

Os estudos da lixiviação do ouro pelo sistema cloreto de sódio-hipoclorito de cálcio sem a exposição à luz foram realizados sob condições ótimas de concentração e pH (25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 15g/L de NaCl e pH 4-5). Estes ensaios foram realizados em duplicata, em reatores de 1L, contendo 500mL de água destilada, 50g de sólido (1/10 (m/v)) com granulometria abaixo de 37,0 μm e pH ajustado com H_2SO_4 , durante 180min de lixiviação. Além disso, o reator foi todo revestido com papel laminado para que fosse evitada a exposição do sistema à luz. A polpa era mantida sob agitação magnética em temperatura ambiente durante o ensaio. Foram coletadas amostras de 10mL das soluções após 15min, 30min, 60min, 120min e 180min de ensaio, filtrando-as em papel filtro faixa azul, para análise do ouro no ICP-OES. Os sólidos residuais eram filtrados a vácuo em papel faixa azul e secos em estufa a 50°C.

4.5 Estabilidade das soluções de hipoclorito

A estabilidade das soluções de hipoclorito foi investigada na presença e na ausência de sólido. Sendo assim, adicionaram-se, em reator de 1L, 500mL de uma soluções contendo 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ e 15g/L de NaCl e 50g de sólido (1/10 (m/v)), quando necessário. A polpa, com pH ajustado em 4-5, utilizando-se H_2SO_4 concentrado, era mantida sob agitação magnética, em temperatura ambiente. Para as análises de hipoclorito, foram coletados 10mL das soluções em diferentes intervalos de tempos dentro da faixa de 0min à 180min, e após filtração em papel filtro faixa azul, foram tituladas imediatamente de acordo com o método iodométrico.

O método de titulação iodométrica indireta foi empregado para a análise do hipoclorito. O mesmo consiste na utilização de solução de tiosulfato de sódio 0,05mol/L ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) como titulante, padronizada com solução de iodato de potássio 0,02mol/L (KIO_3). A padronização resultou em um fator de correção de 0,978 para a solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Para as titulações, foram preparadas soluções de iodeto de potássio (KI) a 10% (m/v), soluções de ácido acético (CH_3COOH) 1/3 (v/v) e soluções de amido 0,5% (m/v), além da diluição 1:20 das amostras coletadas. Em erlenmeyers de 250mL, foram adicionados 30mL de água destilada, 10mL da amostra, 10mL da solução de KI e 5mL da solução de ácido acético, e em seguida titulados com a solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ presente em uma bureta de 25mL, até atingir a

cor amarelo claro. Logo em seguida, adicionaram-se 2,0mL do indicador amido, formando uma coloração azul-violeta devido à formação do complexo I_2 -amido. Por fim, continuou-se a titulação até que a coloração mudasse para incolor (SKOOG, 2007).

4.6 Precipitação do cálcio

A investigação da possível precipitação do cálcio proveniente do $Ca(OCl)_2$, devido à acidificação do sistema lixiviante a partir adição de ácido sulfúrico, foi realizada sem a presença de sólido. Uma solução foi preparada em reator de 1L, utilizando-se 500mL de água destilada, 25g/L de $Ca(OCl)_2$ e 15g/L de NaCl, em temperatura ambiente. O pH era ajustado, a partir do valor inicial da solução (~12) e de forma decrescente (12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1), utilizando-se H_2SO_4 como fonte de acidez. Após a estabilização do pH para cada valor selecionado, retiraram-se alíquotas de 10mL que foram filtradas e levadas para análise das concentrações de cálcio em ICP-OES. Por fim, a polpa final foi filtrada a vácuo e o sólido obtido levado para análise de difração de raios-X (PanAnalytical, modelo Empirean) com radiação $CuK\alpha$, numa faixa de varredura de 2θ entre 8° e 80° .

Para investigar se a precipitação do cálcio teria influência na extração do ouro, foram realizados experimentos de lixiviação cujo pH foi ajustado utilizando-se HCl. Os ensaios foram realizados sob condições ótimas de concentração (25g/L de $Ca(OCl)_2$, 15g/L de NaCl), em duplicata, em reator de 1L, contendo 500mL de água destilada, 50g de sólido (1/10 (m/v)) com granulometria abaixo de $37,0\mu m$ e pH na faixa de 4-5, durante 180min de lixiviação. Foram coletados 10mL da polpa em tempos de 15min, 30min, 60min, 120min e 180min, filtrando-as em papel filtro faixa azul e, em seguida, levando-as para análise do ouro no ICP-OES (725/ES - Varian®).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização da Amostra Inicial

A amostra do material recebida para os estudos de lixiviação do ouro foi primeiramente submetida à uma etapa de peneiramento a úmido. Ao ser observado que 70% da massa se encontravam em uma granulometria abaixo de $37,0\mu\text{m}$, selecionou-se esta parte majoritária para os ensaios, sendo que, segundo Hasab *et al.* (2013a), tamanhos de partícula menores possibilitam maiores recuperações do metal de interesse. Em seguida, esta parte da amostra foi novamente homogeneizada e quarteada, sendo obtidas sub-amostras representativas para uma nova análise do ouro pelo método de “fire assay”, cujo resultado indicou a presença de $35,7\text{g/t}$ de ouro.

A análise para a determinação da distribuição granulométrica da amostra do material abaixo de $37,0\mu\text{m}$ indicou que aproximadamente 96% dos sólidos se encontravam com tamanho de partícula abaixo de $37,0\mu\text{m}$, sendo 50% abaixo de $12,0\mu\text{m}$ (figura 5.1).

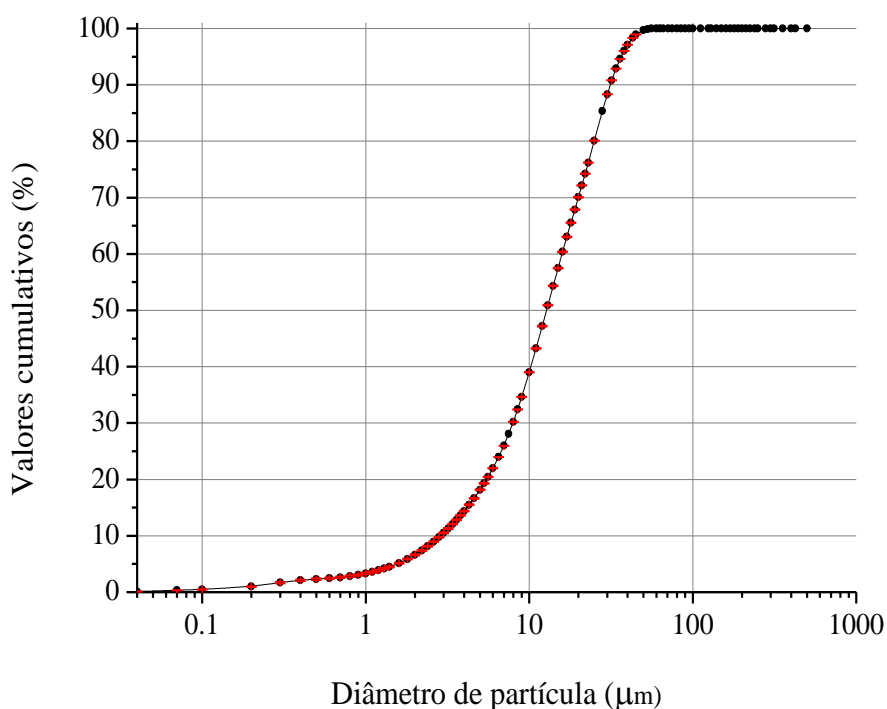


Figura 5.1 – Distribuição granulométrica por porcentagens de amostra acumulada abaixo de $37,0\mu\text{m}$.

Foram também realizadas análises químicas qualitativas, através do método de fluorescência de raios-X (XRF), e quantitativas pelo método de espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Sendo assim, foi possível determinar os principais elementos químicos presentes na amostra inicial (Tabela 5.1), juntamente com seus respectivos teores. A partir da tabela 5.1, é possível observar que a amostra é composta majoritariamente por óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de silício (SiO_2). Além disso, o teor de enxofre indica a presença apenas de sulfetos residuais, já que a amostra estudada é um material oxidado.

Os resultados da análise de perda ao fogo da amostra de sólido oxidado também estão apresentados na tabela 5.1, e confirmam a natureza oxidada do sólido.

Tabela 5.1 – Composição de óxidos presente na amostra sólida e a perda ao fogo do material oxidado.

Teores de óxidos (%)									Perda ao fogo (%)
Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	CaO	MgO	As_2O_3	SO_3	ZnO	1,82
66,1	20,4	7,2	1,7	1,5	0,9	0,9	0,8	0,5	

Pelas análises de DRX (figura 5.2), foi possível identificar as seguintes fases presentes nas amostras, sendo elas: óxido de ferro (Fe_2O_3), quartzo (SiO_2) e muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$). Os teores de óxido de ferro, de potássio e de silício sugerem que haja cerca de 18,3 % de quartzo e 15,6% de muscovita, além dos 66,1% de óxido de ferro no material.

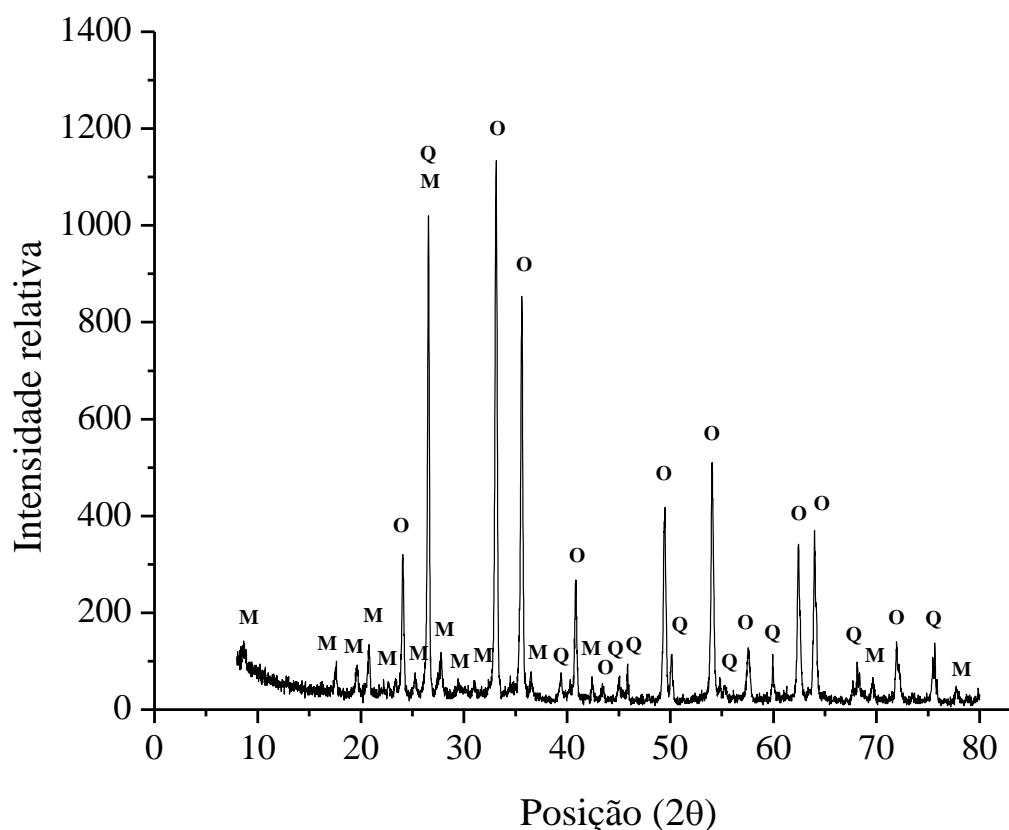


Figura 5.2 – Difratoograma de Raios- X (DRX) da amostra inicial com granulometria abaixo de 37,0 μ m, sendo O: óxido de ferro; Q: quartzo; M: muscovita.

A figura 5.3(a) mostra uma imagem da distribuição dos grãos presentes na amostra e a figura 5.3(b) uma visão ampliada, destacando uma partícula de óxido de ferro (grãos 1 e 4). A análise química pelo EDS constatou a presença de elementos ferro e oxigênio nestes grãos, cujos teores estão apresentados na tabela 5.2. A tabela 5.2 também apresenta a análise química de grãos de quartzo e de muscovita presentes na figura 5.3b. Portanto, as análises realizadas a partir do MEV-EDS estão em concordância com os resultados obtidos pelo método de DRX, pois confirmam as fases determinadas que estão presentes na amostra oxidada.

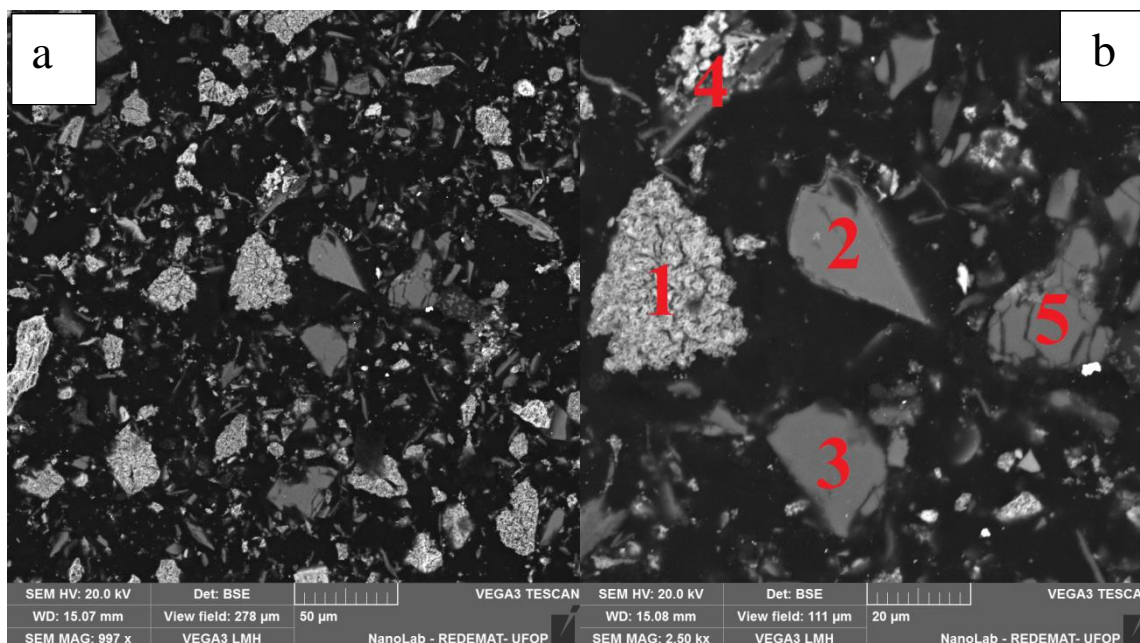


Figura 5.3– Imagens da amostra inicial utilizada nos experimentos de lixiviação do ouro obtidas em MEV-EDS (a) e (b): (1) óxido de ferro, (2) quartzo, (3) quartzo, (4) óxido de ferro, quartzo e muscovita, (5) quartzo.

Tabela 5.2 – Avaliação semi quantitativa da amostra do concentrado por EDS (% em massa).

Ponto	Massa (%)				
	Fe	Si	K	Al	O
1	79	-	-	-	21
2	-	47	-	-	53
3	-	48	-	-	52
4	61	25	2	4	8
5		46			54

5.2 Cianetação da Amostra

A fim de se ter uma base para comparação, a extração do ouro foi realizada pelo método da cianetação da amostra com granulometria abaixo de 37,0µm. Na figura 5.4, pode-se observar que a extração de ouro foi elevada, se estabilizando após 6h de lixiviação, alcançando em torno de 90%. Hasab *et al.* (2014) realizaram a cianetação de um concentrado

refratário piritico de ouro (20,5g/t) e obtiveram apenas 38,1% de extração em 24h experimentais. Esta diferença nas extrações se deve ao fato da amostra estudada no presente trabalho ser oxidada, diferente da amostra utilizada por Hasab *et al.* (2014) que era um minério sulfetado.

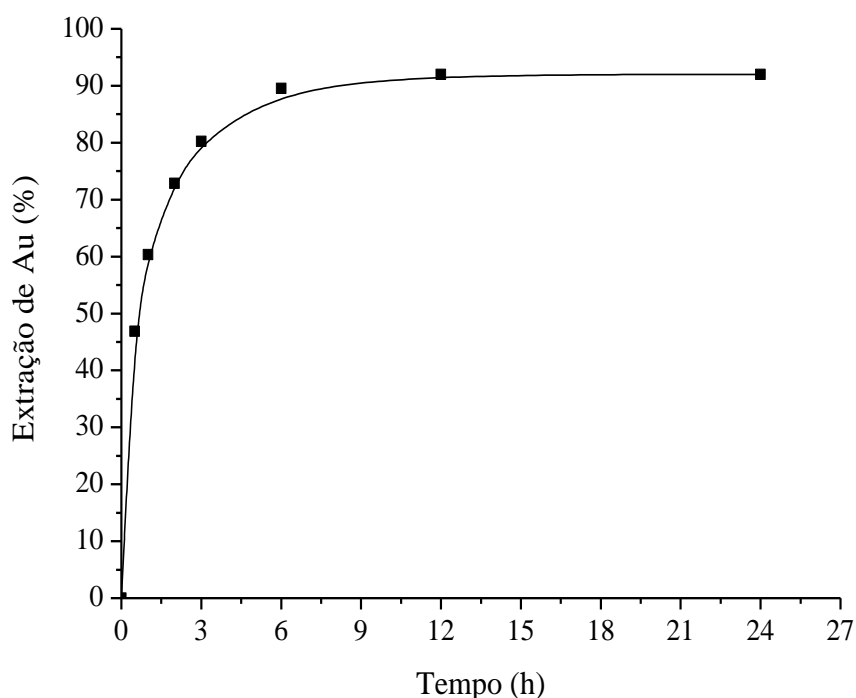


Figura 5.4 – Extração do ouro por cianetação em função do tempo. Foram usados 1,5L de solução contendo 2g de cianeto de sódio (NaCN), 1/10 (m/v), pH 11-12 (ajuste c/ (NaOH)), amostra abaixo 37,0 μ m, sob agitação e aeração constante, e temperatura ambiente durante 24h.

5.3 Determinação dos valores ótimos das concentrações de NaCl e Ca(OCl)₂

O efeito da variação das concentrações de NaCl e de Ca(OCl)₂ sobre a extração do ouro foi investigado para determinar os valores ótimos das concentrações destes sais a serem utilizadas durante a lixiviação.

A figura 5.5 apresenta as extrações de ouro para diferentes concentrações de Ca(OCl)₂, sendo a concentração de NaCl fixada em 10g/L. A escolha por esta concentração de NaCl foi baseada nas informações apresentadas pela tabela 3.2. De acordo com a figura 5.5, observou-se que, para os sistemas contendo 1g/L e 5g/L de Ca(OCl)₂, a extração de ouro se mostrou

baixa (26,0% e 41,0%, respectivamente), não se estabilizando nos 180min de ensaio. Porém, para as outras concentrações de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ (10g/L, 15g/L, 20g/L, 25g/L e 30g/L), notou-se um aumento na cinética de lixiviação e na extração do ouro. As curvas de extração para 25g/L e 30g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ atingiram as maiores extrações, estabilizando-se em aproximadamente 75,0%, após 180min de lixiviação. Considerou-se que a concentração ótima para o $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ é de 25g/L, por representar menores quantidades de reagente.

Ainda de acordo com a figura 5.5, ao se elevar a concentração de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, aumenta-se a extração de ouro, diferentemente do que relataram Hasab *et al.* (2013a), para quem a variação das concentrações de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ não teve efeito significativo na extração do ouro. Ao utilizarem elevadas concentrações de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ (200g/L e 250g/L) visando realizar, simultaneamente, a oxidação de sulfetos presente no concentrado estudado pelos autores e a lixiviação do metal, Hasab *et al.* (2013a) alcançaram extrações próximas de 70,0%, em duas horas de lixiviação.

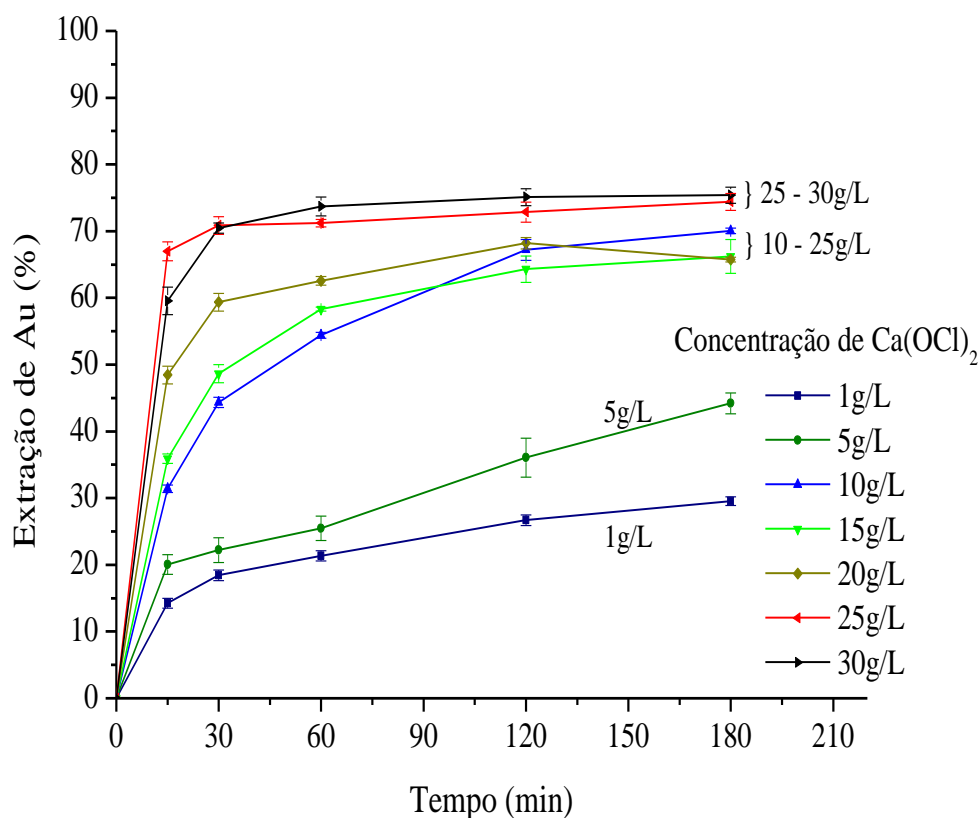


Figura 5.5 – Efeito da concentração de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ na lixiviação do ouro pelo sistema cloreto – hipoclorito em função do tempo. Condições experimentais: 10g/L de NaCl, 1/10 (m/v), amostra abaixo de 37,0 μm , pH na faixa 5-6, sob agitação magnética em temperatura ambiente, durante 180min.

A figura 5.6 mostra as extrações de ouro para diferentes concentrações de NaCl, sendo a concentração de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ fixada em 10g/L. Esta concentração de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ foi definida de forma a seguir o mesmo valor fixado para o NaCl nos ensaios do efeito das concentrações de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Nota-se que, utilizando-se 1g/L de NaCl, a extração do metal não se estabiliza em 180min de lixiviação, alcançando cerca de 20%. Em 30min, atingem-se extrações mais elevadas (~60%) para as concentrações de 25g/L e 30g/L de NaCl. Observa-se ainda que, em duas horas de lixiviação, as extrações obtidas para valores acima de 1g/L de NaCl se estabilizam, sendo que a maior extração do metal é próxima de 77,0% para 15g/L e 25g/L de NaCl. Por fim, considerou-se que a concentração ótima de NaCl é de 15g/L, devido a utilização de menores quantidades de reagentes.

Ao se comparar a maior extração obtida (~77%), variando-se as concentrações de NaCl, com a literatura, observa-se que os resultados alcançados no presente estudo foram similares aos descritos por Hasab *et al.* (2013a) que, após oxidação dos sulfetos, obtiveram 82% de extração de ouro. Por outro lado, as extrações do presente estudo foram maiores do que as relatadas por Puvvada e Murthy (2000) que observaram 40% de extração de ouro a partir de um minério calcopirítico.

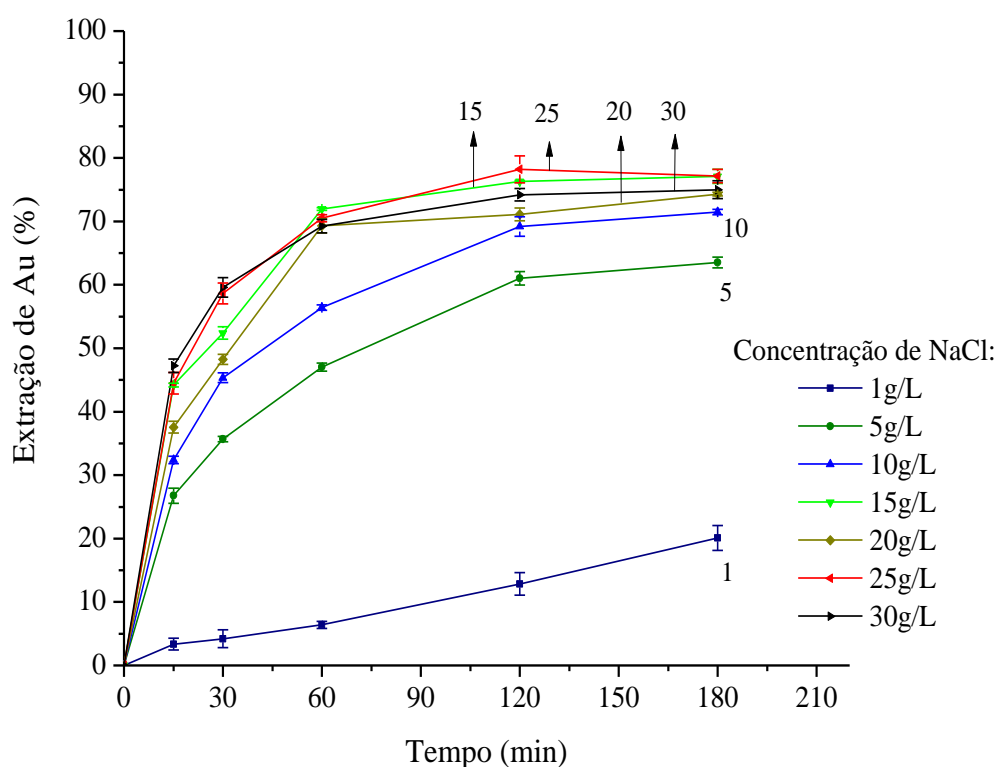


Figura 5.6 – Efeito da concentração de cloreto de sódio na lixiviação do ouro pelo sistema cloreto – hipoclorito. Condições experimentais: 10g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 1/10 (m/v), amostra abaixo de 37,0 μm , pH na faixa 5-6, agitação magnética em temperatura ambiente.

Após se determinar as concentrações ótimas do $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ (25g/L) e do NaCl (15g/L), realizou-se um ensaio de lixiviação do ouro utilizando estes parâmetros. Pode-se observar na figura 5.7 que, em 60min de lixiviação, obteve-se alta extração do ouro (~75%), próximas às atingidas pelas nos ensaios com 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ / 10g/L de NaCl (~71%) e 10g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ / 15g/L de NaCl (~72%), no mesmo intervalo de tempo. Em seguida, a extração continua crescendo, porém em menor intensidade, atingindo cerca de 80,0% em 180min. Este valor é superior ao observado ao fim dos outros experimentos com 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ / 10g/L de NaCl e 10g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ / 15g/L de NaCl, em que atingiram extrações finais próximas de 75% e 77%, respectivamente. Os resultados obtidos para as extrações de ouro a partir das concentrações ótimas (25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ e 15g/L de NaCl) estão de acordo com a literatura (HASAB *et al.*, 2013a; YANUAR e SUPRAPTO, 2015). Hasab *et al.* (2013a), a partir de seus parâmetro ótimos (200g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ e 200g/L de NaCl), observaram extrações próximas a 82%.

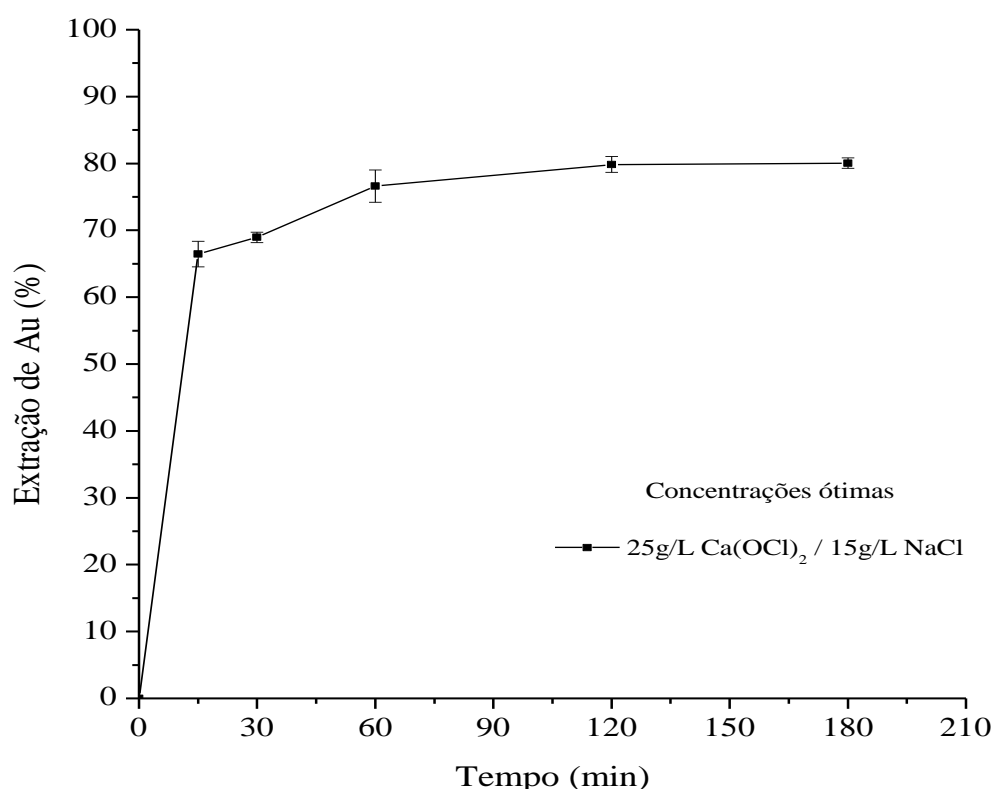


Figura 5.7 – Efeito das concentrações ótimas de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ (25g/L) e NaCl (15g/L) na lixiviação do ouro em função do tempo. As condições experimentais foram 1/10 (m/v), amostra abaixo de 37,0 μm , ajuste de pH na faixa 5-6, sob agitação magnética em temperatura ambiente, durante 180min.

5.4 Determinação do pH ótimo do sistema na lixiviação do ouro

Após a determinação dos valores ótimos das concentrações de NaCl e de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, foi estudado o efeito do pH, controlado-o em diferentes faixas (2-3, 3-4, 4-5, 5-6 e 6-7) e no estado natural do sistema (11-12), na extração do ouro. Valores de pH mais elevados são associados a redução na dissolução do metal (YANUAR e SUPRAPTO, 2015). Pode-se observar na figura 5.8 que, para o pH ajustado durante todo o ensaio nas faixas 4-5 e 5-6, foram obtidos extrações do metal próximas (~84%), sendo tais valores mais elevados do que para as outras faixas de pH analisadas. Observa-se também que, para sistemas alcalinos, a extração decresce consideravelmente. A lixiviação em pH natural do sistema foi de 37% nos 180min de experimento, sendo que em 30min a recuperação de ouro foi mais considerável (20%) do que no restante do tempo de contato com o sistema. Além disso, não ocorreu estabilização da extração, implicando que seriam necessários maiores períodos de tempo para se ter melhores recuperações do metal.

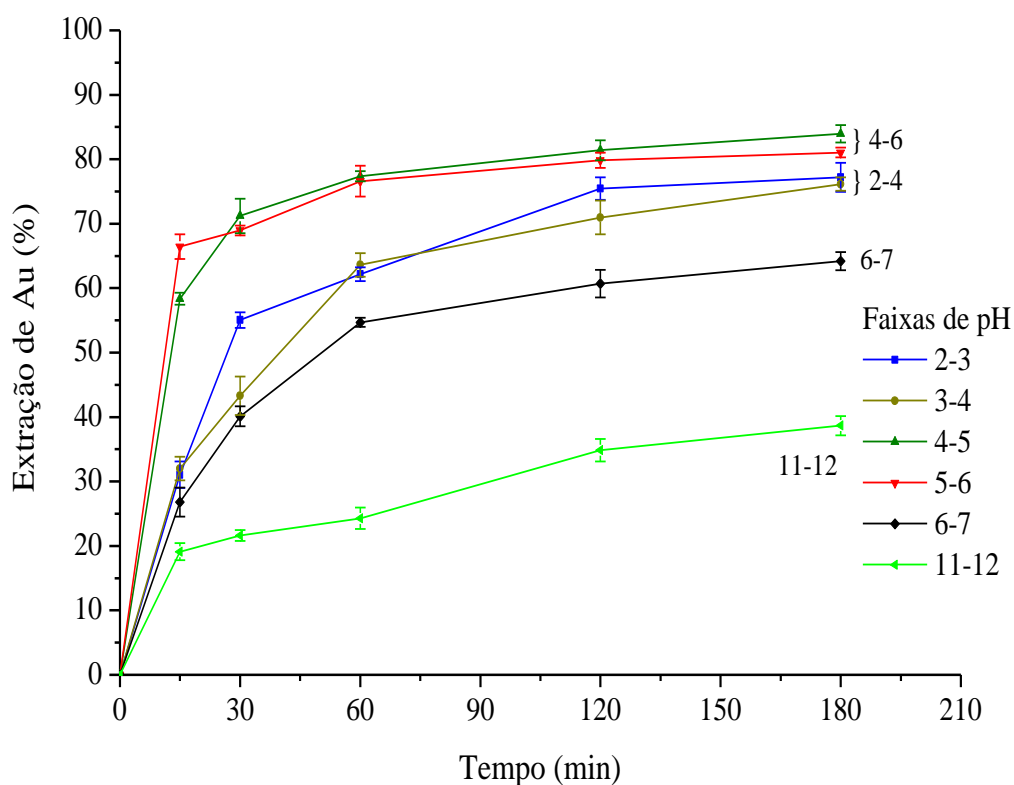


Figura 5.8 – Efeito de diferentes faixas de pH na lixiviação do ouro pelo sistema cloreto – hipoclorito. Condições experimentais foram 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ e 15g/L de NaCl, 1/10 (m/v), amostra abaixo de 37,0 μm , sob agitação magnética em temperatura ambiente.

A figura 3.1 mostra a distribuição das espécies cloro gasoso (Cl_2), ácido hipocloroso (HOCl) e íon hipoclorito (OCl^-), em função do pH. Dentre elas, o HOCl é o oxidante que predomina no intervalo de pH entre 3,5 e 7,5 (JEFFREY *et al.*, 2001; HASAB *et al.*, 2013b). Portanto, em concordância com Jeffrey *et al.* (2001), o ajuste do pH para a faixa 4-6 implica no predomínio da espécie HOCl , o que propicia melhores extrações do metal.

Estudos já realizados discutiram o efeito do pH inicial do sistema cloreto-hipoclorito na lixiviação do ouro presente em minérios sulfetados. Nestes estudos, o meio lixiviante provocava, simultaneamente, a oxidação de sulfetos e também a lixiviação do metal, o que resultava na diminuição do pH da polpa e a elevação do Eh do sistema (HASAB *et al.*, 2012; JEFFREY *et al.*, 2001; YANUAR e SUPRAPTO, 2015). Contudo, ao se utilizar uma amostra oxidada, não é esperado o mesmo comportamento. Segundo Hasab *et al.* (2012), a redução nos valores de pH é atribuída à oxidação de sulfetos e geração de ácido sulfúrico, sendo a velocidade de oxidação de sulfetos indicada pela taxa de diminuição do pH. Contudo, não havendo a presença de sulfetos na amostra, não ocorrerá diminuição significativa do pH do sistema atribuída a este fato.

A tabela 5.3 mostra o acompanhamento da variação do pH e Eh (medido em relação ao potencial de oxi-redução $2\text{H}^+/\text{H}_2$) em função do tempo para a lixiviação sem ajuste de pH (11-12). É possível observar que, devido a amostra em estudo ser oxidada, não houve diminuição considerável do pH na lixiviação (Hasab *et al.*, 2012). Além disso, apesar do Eh do sistema ter se mantido próximo do valor em que o complexo $[\text{AuCl}_4]^-$ é formado e garante sua estabilidade (equação 3.5), não foi possível observar extrações significantes de ouro, o que está de acordo com Frankenthal e Siconolfi (1982).

Tabela 5.3 – Variação do pH x Eh das soluções de cloreto-hipoclorito em condições normais de pH (11-12).

Tempo (min)	0	15	30	60	120	180
pH	12,27	12,14	12,05	11,91	11,63	11,34
Eh (V) (vs $2\text{H}^+/\text{H}_2$)	0,82	0,80	0,79	0,78	0,77	0,75

5.5 Extração de ouro a partir da amostra como recebida (70% < 37 μ m)

A partir dos valores ótimos obtidos (25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 15g/L de NaCl e pH 4-5), foi realizada a lixiviação do ouro presente na amostra como recebida (70% < 37 μ m). A figura 5.9 mostra que a lixiviação acontece quase em sua totalidade nos primeiros 30min experimentais. Após este intervalo de tempo, a extração se estabilizou, obtendo-se em torno de 50% nos 180min de ensaio.

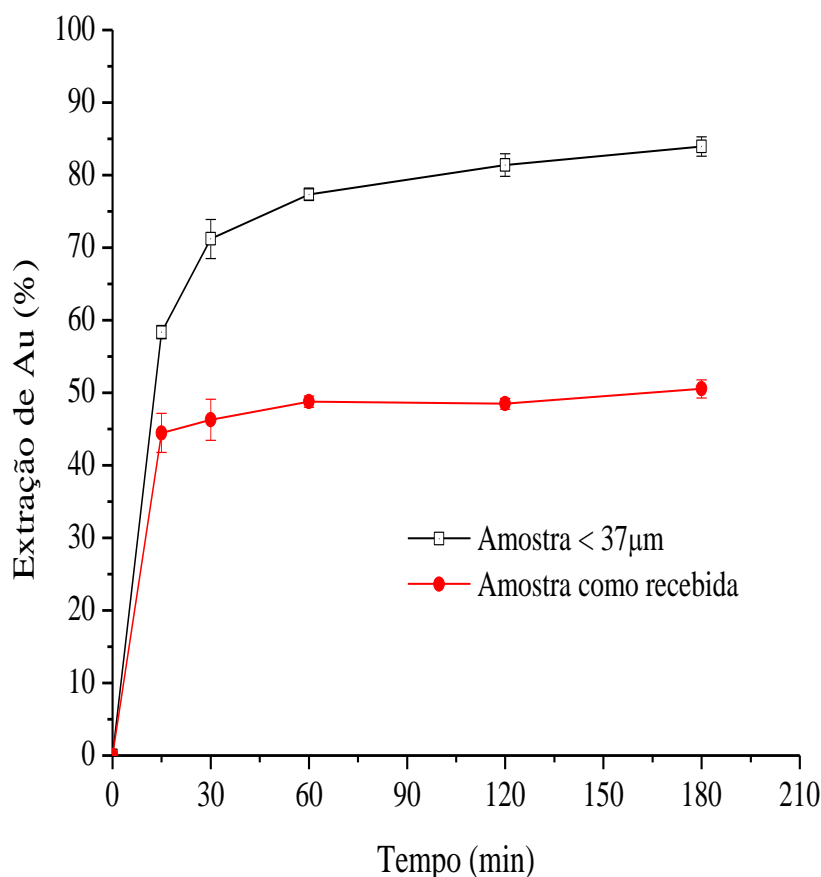


Figura 5.9 – Lixiviação do ouro da amostra como recebida (70% < 37 μ m), condições ótimas de concentração (25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ e 15g/L de NaCl), 1/10 (m/v), pH 4-5, sob agitação magnética em temperatura ambiente, durante 180min.

Hasab *et al.* (2013a) estudaram o efeito da ativação mecânica sobre a lixiviação de ouro pelo sistema cloreto-hipoclorito, a partir de um concentrado refratário piritico contendo cerca de 27g/t de ouro, cuja fração granulométrica escolhida foi a -75 μ m +53 μ m (-200# +270# Tyler). Com isto, os autores propuseram investigar a influência do tempo de moagem da amostra na extração do ouro. Sendo assim, o tamanho médio das partículas de pirita

presente na amostra sem passar pela etapa de moagem era de 170,1nm, enquanto que o tamanho médio das partículas presente na amostra moída durante 45min era 140,0nm. Os resultados mostraram que, após 30 min de lixiviação com 100g/L de NaCl, 250g/L $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, S/L = 1/20, 25°C e 600min⁻¹, extraiu-se 100% do ouro presente na amostra moída (140,0nm), enquanto se obteve 37,2% de extração de ouro da amostra não moída (170,1nm), após 480min de lixiviação. Esta melhoria ocorreu devido ao aumento da superfície específica e da deformação acumulada na estrutura cristalina das partículas causada pela ativação mecânica. Portanto, de acordo com os estudos de Hasab *et al.* (2013a), fica evidenciado que a granulometria do sólido em análise interfere na extração do metal de interesse, uma vez que quanto menores forem as partículas presente na polpa, maiores serão as extrações.

5.6 Efeito da razão sólido/líquido da polpa na extração do ouro

A fim de se investigar a influência da razão sólido/líquido na lixiviação do ouro, foram realizadas lixiviações para 1/10, 1/5 e 1/3 (m/v) no sistema preparado em condições ótimas de concentração dos sais e de pH (25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 15g/L de NaCl e pH 4-5). Observa-se na figura 5.10 que as lixiviações ocorrem com cinéticas parecidas, e a recuperação do ouro se estabiliza nos primeiros 30min de experimento para razões sólido/líquido 1/5 e 1/3. Porém, após 60min, a curva para a razão 1/10 de sólidos mostrou não ter se estabilizado, diferentemente do que ocorrem para os ensaios com razões de 1/5 e 1/3. Sendo assim, a melhor extração se deu para a menor razão sólido/líquido utilizada (1/10), alcançando aproximadamente 84% de Au lixiviado. Desta forma, esta variável teve efeito significativo na extração, pois a recuperação do ouro atingiu inferiores ao se aumentar a razão sólido/líquido, sendo de aproximadamente 76% e 74% para as razões 1/5 e 1/3, respectivamente.

O fato da menor porcentagem de sólidos resultar na maior extração está de acordo com os estudos de Yanuar e Suprpto (2015). Os autores buscaram otimizar a relação sólido-líquido (1/20, 1/10 e 1/6 (m/v)), obtendo aproximadamente 50% e 38% de extração para as razões de 1/10 e 1/6, respectivamente. Já para a razão sólido/líquido de 1/20, obteve-se 89,1% de extração, demonstrando que o aumento da relação sólido-líquido provocou uma diminuição considerável na recuperação de ouro.

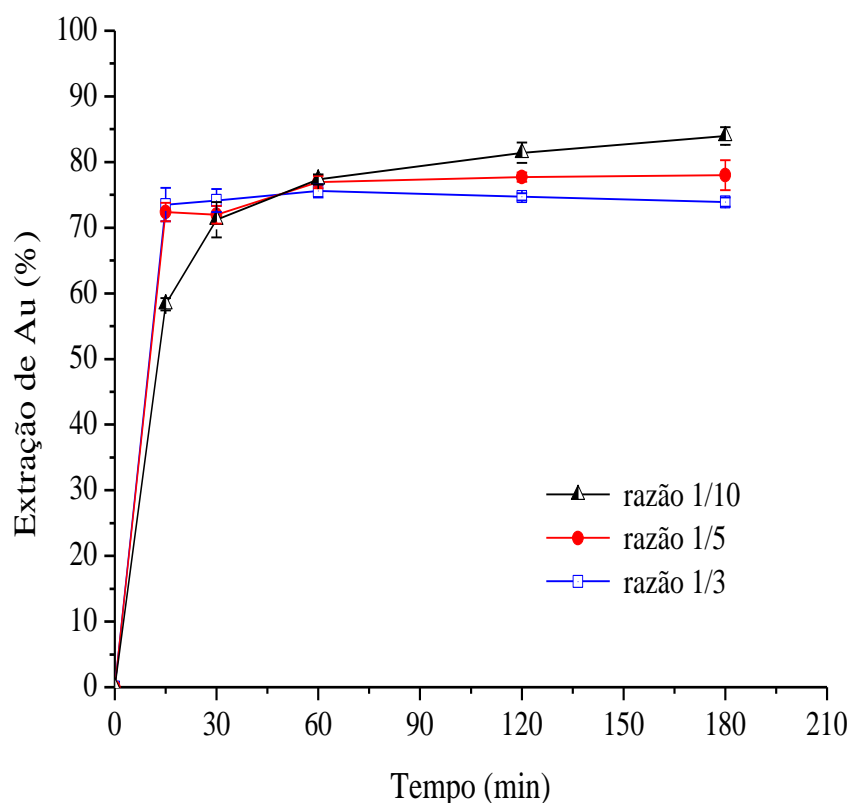


Figura 5.10 – Lixiviação do ouro em função da razão sólido/líquido (m/v). Condições ótimas de concentração (25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ e 15g/L de NaCl), pH 4-5, amostra abaixo de $37,0\mu\text{m}$, sob agitação magnética em temperatura ambiente, durante 180min.

5.7 Extração do ouro em dois estágios

Para se buscar maiores extrações de ouro, também foram realizadas lixiviações em dois estágios, sendo que o sólido proveniente da primeira lixiviação foi repulpado para um segundo ensaio de lixiviação nas mesmas condições experimentais.

Através da figura 5.11, é possível observar que a lixiviação no primeiro estágio se deu rapidamente, atingindo aproximadamente 80% de extração na primeira hora de ensaio. Após esse tempo, a curva manteve-se praticamente constante até o fim dos 180min, chegando a extração final de 85%. Ao re-lixiviar o resíduo sólido no primeiro estágio, observou-se que foi possível recuperar somente 5% de ouro, quantidade esta obtida em 15min. Portanto, ao se somarem as quantidades de metal extraídas nos dois estágios, obtiveram-se aproximadamente 90% de extração.

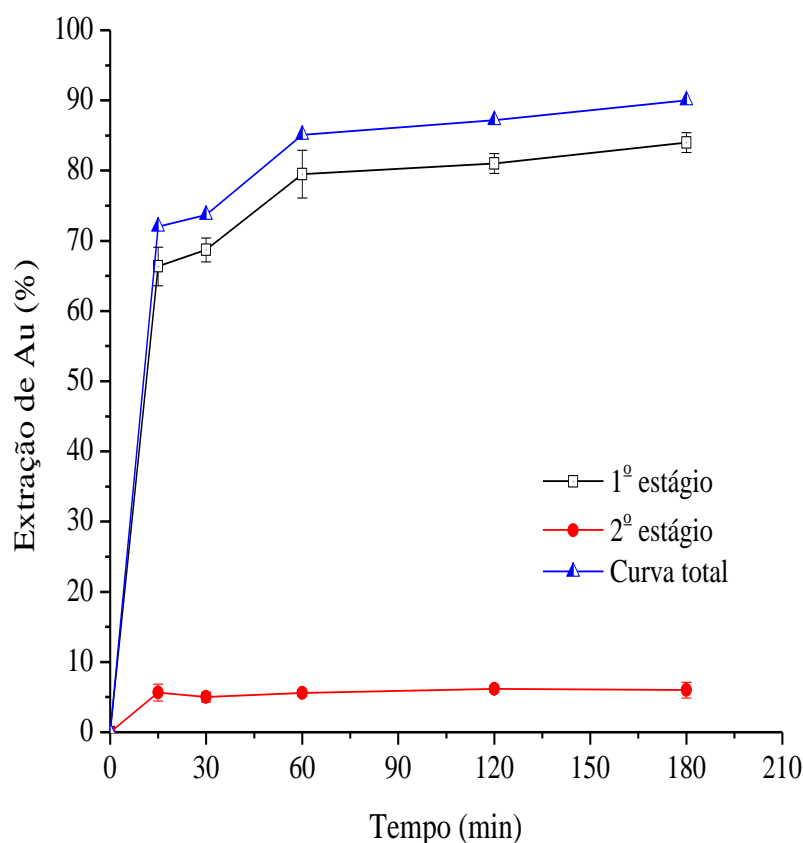


Figura 5.11 – Lixiviação do ouro em dois estágios, para condições ótimas de concentração (25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ e 15g/L de NaCl), 1/10 (m/v), pH 4-5, amostra abaixo de $37,0\mu\text{m}$, sob agitação magnética em temperatura ambiente, durante 180min.

Hasab *et al.* (2014) propuseram realizar mais de um estágio de lixiviação com soluções de cloreto-hipoclorito (200g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ e 100g/L de NaCl) da mesma polpa em pH inicial em 11, após observar, pela análise de DRX dos resíduos de lixiviações anteriores, que estaria se formando uma camada de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ na superfície das partículas de pirita presentes na amostra. Então, após um primeiro estágio de lixiviação, no qual foram recuperados 67,1% de ouro, Hasab *et al.* (2014) lavaram o resíduo sólido com HCl afim de remover a camada de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formada. Em seguida, lixivaram novamente este sólido (segundo estágio), recuperando 17,2% do metal, após 120min de lixiviação, sendo que a extração acumulada do ouro atingiu 84,3%. Por fim, foi realizado um terceiro estágio (120min de lixiviação), antecedido por mais uma lavagem ácida com HCl, no qual foram obtidos mais 11,4% de extração, atingindo um total de 95,7% de ouro lixiviado.

A quantidade de ouro extraída pelo presente estudo em dois estágios foi expressiva (90%), estando de acordo com os resultados alcançados por Hasab *et al.* (2014), mostrando

que a re-lixiviação dos sólidos em dois estágios pode oferecer uma alternativa para se alcançar extrações mais elevadas de ouro.

5.8 Degradação do hipoclorito durante a lixiviação do ouro

A degradação do hipoclorito (OCl^-) é um parâmetro muito importante na extração do ouro, uma vez que este íon é o responsável pela oxidação do metal presente no sólido. A investigação do comportamento da concentração do íon hipoclorito se fez necessária devido à elevada concentração (25g/L) requerida para a máxima extração do metal, apesar da amostra sólida conter apenas fases oxidadas (BLACK e VEATCH, 2010; TRINDADE e BARBOSA, 2002). Como em 1 mol de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, aproximadamente 72,0% da massa é representada por íons hipoclorito, aproximadamente 18g/L de íons hipoclorito deveriam estar presentes em uma solução contendo 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$.

5.8.1 Decaimento da concentração de OCl^- na lixiviação no pH de estudo (4-5)

A figura 5.12 apresenta a variação da concentração de hipoclorito na solução lixiviante, em ensaios na ausência e presença de sólidos, ao longo do tempo. Segundo as análises por titulação iodométrica, há uma redução de forma quase linear da concentração de OCl^- no ensaio sem sólidos durante as três horas de experimento. Este fato ratifica a necessidade de se utilizar excesso de íons hipoclorito na lixiviação para que esta degradação seja compensada, e assim garantir uma máxima extração do ouro. Por outro lado, há uma queda na concentração de OCl^- um pouco mais acentuada quando o ensaio é realizado na presença do sólido, ou seja, observa-se um decaimento de 6,0g/L nos 180min de lixiviação do ouro.

O comportamento na presença de sólidos pode estar ligado ao teor do óxido de ferro (66%), o qual, seguindo a literatura, catalisa a decomposição dos íons hipoclorito (Kim *et al.*, 2012; LISTER, 1956).

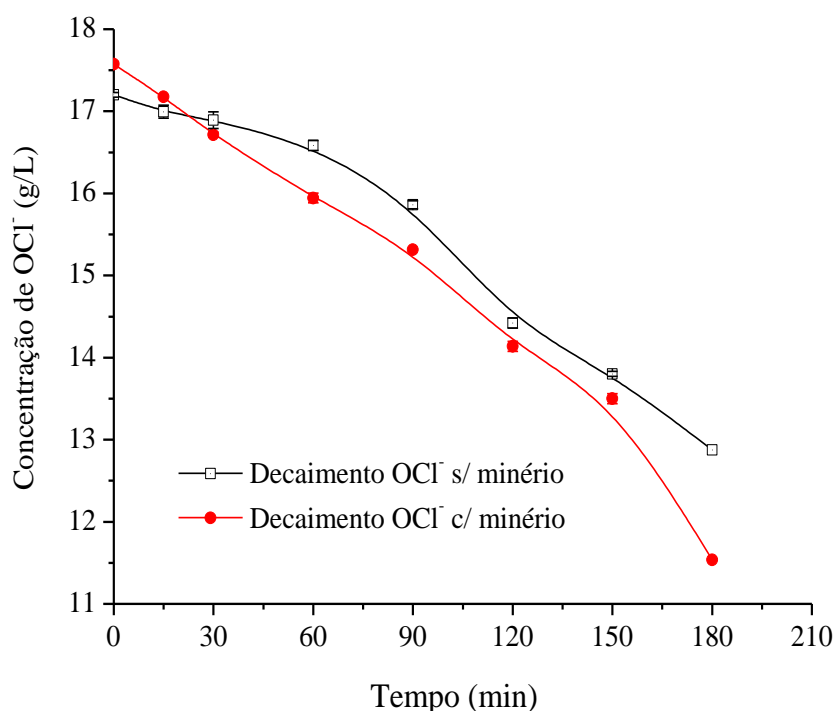


Figura 5.12 – Variação da concentração de íons hipoclorito de uma solução contendo 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 15g/L de NaCl, em pH 4-5, na ausência e com presença de sólido (1/10 m/v), em função do tempo.

5.8.2 Decaimento da concentração de OCl^- na lixiviação em pH natural do sistema

A figura 5.13 apresenta a variação da concentração de hipoclorito na solução lixiviante em seu pH natural, em ensaios na ausência e presença de sólido, ao longo do tempo.

Os resultados obtidos na ausência de sólido mostraram que a decomposição natural de OCl^- no sistema sem ajuste do pH (1,3g/L) (figura 5.13) é menor do que para o sistema ajustado com H_2SO_4 (3,5g/L) (figura 5.12), indicando uma possível influência da acidificação da solução na decomposição dos íons hipoclorito (NICOL *et al.*, 1987). Com a presença de sólido, o decaimento da concentração de OCl^- aumentou progressivamente ao longo do tempo, e atingiu 3,5g/L nos 180min de lixiviação do ouro.

Portanto, observa-se que o consumo de hipoclorito é relativamente menor quando comparado ao sistema ácido. Este fato pode estar relacionado a uma menor formação de íons clorato (OCl_3^-) pelo sistema alcalino, de acordo com a reação 3.8 (BLACK e VEATCH, 2010; LIPPINCOTT, 1997). A queda na concentração de íons hipoclorito observada no sistema em seu pH natural e na presença de sólido pode ser atribuída à presença de ferro no sólido

lixiviado, isto porque a decomposição do hipoclorito pode ser catalisada por óxido de ferro presente na solução (Kim *et al.*, 2012; LISTER, 1956).

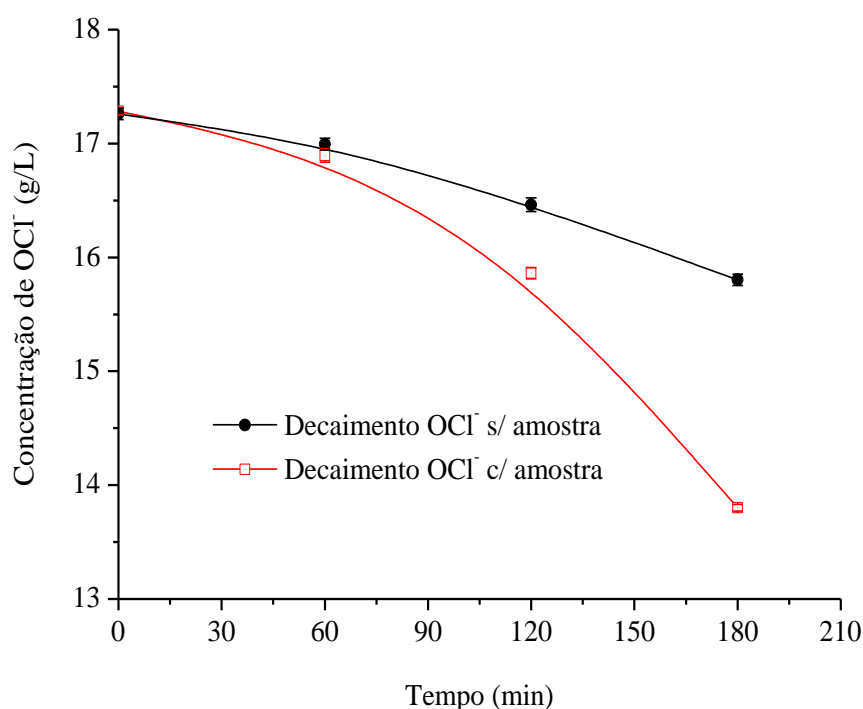


Figura 5.13 – Variação da concentração de íons hipoclorito de uma solução contendo 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 15g/L de NaCl e pH natural da solução na ausência e com presença de sólido.

5.8.3 Decaimento da concentração de OCI^- no sistema cujo pH foi ajustado com HCl

Foi também avaliada a decomposição dos íons hipoclorito na condição em que o pH foi ajustado com HCl (4-5). Esta análise foi realizada após ser investigada a extração do ouro pelo sistema cloreto-hipoclorito ajustando-se o pH com HCl cujos resultados são apresentados no item 5.10. Este ensaio foi conduzido para avaliar a possível interferência da formação de produtos de reação na extração do ouro pelo sistema com pH ajustado utilizando-se H_2SO_4 .

A partir da figura 5.14, pode ser notado que a concentração de OCI^- decai de forma significativa nos 180min experimentais (~10g/L). Para a análise no ensaio contendo amostra de sólido o decaimento foi de 5g/L de OCI^- em 60min de lixiviação, alcançando uma variação de 11g/L, nos 180min de experimento.

A variação da concentração de OCI^- é superior ao valor observado para ajustes do pH do sistema utilizando-se H_2SO_4 (figura 5.12). De acordo com estudos de Baghalha (2007), já discutidos no item 3.4, ao se utilizarem altas concentrações de HCl para se acidificar o

sistema de lixiviação composto por hipoclorito, irá ocorrer uma decomposição significativa dos íons hipoclorito presente em solução. Portanto, a decomposição observada na figura 5.14, para os ensaios com a ausência e a presença de sólidos, pode ser atribuída às quantidades de ácido clorídrico utilizadas para se ajustar o pH para a faixa desejada (4-5), a partir do pH inicial da solução (11-12).

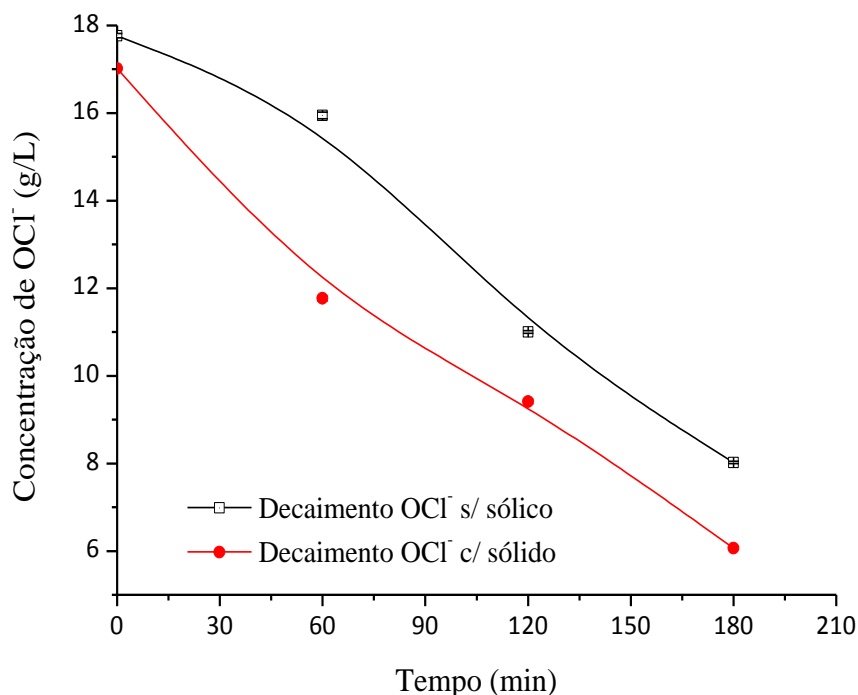


Figura 5.14 – Variação da concentração de íons hipoclorito de uma solução contendo 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCI})_2$, 15g/L de NaCl, em pH 4-5, na ausência e com presença de sólido (1/10 m/v), em função do tempo.

5.8.4 Decaimento da concentração de OCI^- na ausência de luz

A variação da concentração de hipoclorito na solução lixivante foi também investigada para o sistema sem exposição a luz, sendo os ensaios realizados na ausência e presença de sólido ao longo do tempo (figura 5.15). Quando se lixiviou o sólido, o decaimento foi maior, se mostrando também mais acentuado nos primeiros 15min (~3g/L). Em 180min de experimento com o sólido, o decaimento da concentração de OCI^- alcançou 8g/L.

Ao ser realizada a análise do experimento conduzido na ausência de luz, esperava-se uma diminuição na decomposição do íon hipoclorito (CLARKSON, MOULE e PODLICH,

2001), uma vez que a luz acelera a decomposição destas soluções. Contudo, este fator não foi relevante, pois a ausência de luz no sistema não evitou que a concentração de OCl^- decaísse de forma expressiva e similar ao observado no experimento conduzido na presença de luz (figura 5.12). Na presença de luz ocorreram menores perdas de íons hipoclorito (6g/L) para o experimento contendo sólido, diferente do decaimento de OCl^- na ausência de luz cujo valor foi superior (8g/L).

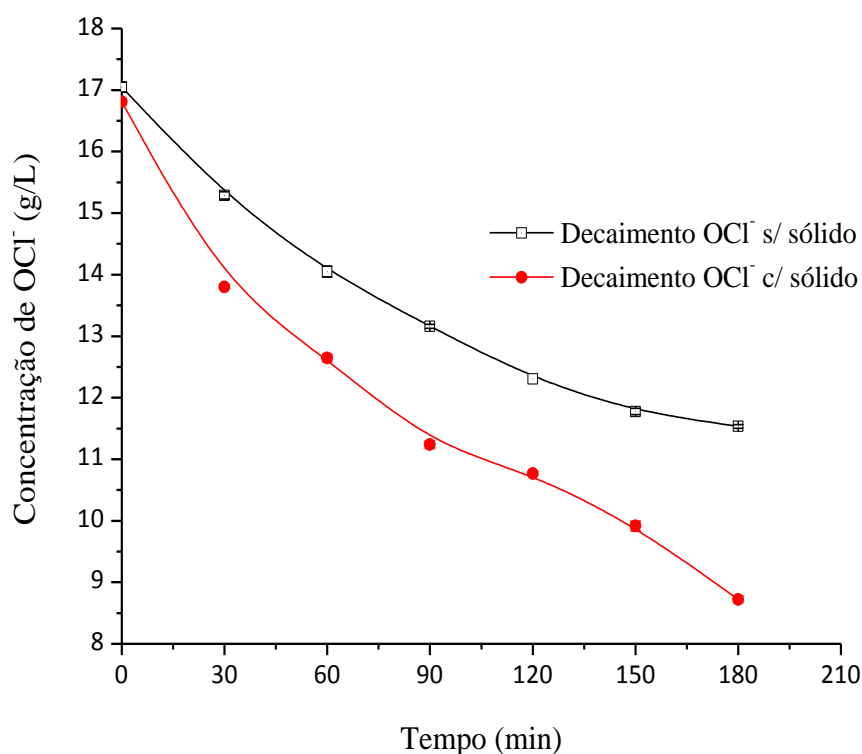


Figura 5.15 – Variação da concentração de íons hipoclorito de uma solução em confinamento de luz, contendo 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 15g/L de NaCl, em pH 4-5, na ausência e com presença de sólido (1/10 m/v), em função do tempo.

5.8.5 Decaimento da concentração de OCl^- durante a lixiviação da amostra como recebida

Ao se analisar a concentração de OCl^- para o ensaio na presença do sólido não classificado ($70\% < 75\mu\text{m}$), observaram-se, na figura 5.16, elevados decaimentos tanto na ausência da amostra quanto para o sistema contendo o sólido. No ensaio sem amostra sólida, o decaimento da concentração de OCl^- foi de aproximadamente 5,0g/L, em 90min, sendo este valor dobrado ($\sim 10,0\text{g/L}$) ao final dos 180min experimentais. Já na presença do sólido, o decaimento foi expressivo em 90min de lixiviação, reduzindo em 8,0g/L a concentração de

OCl^- , sendo este valor aumentado para 10,5g/L em 180min.

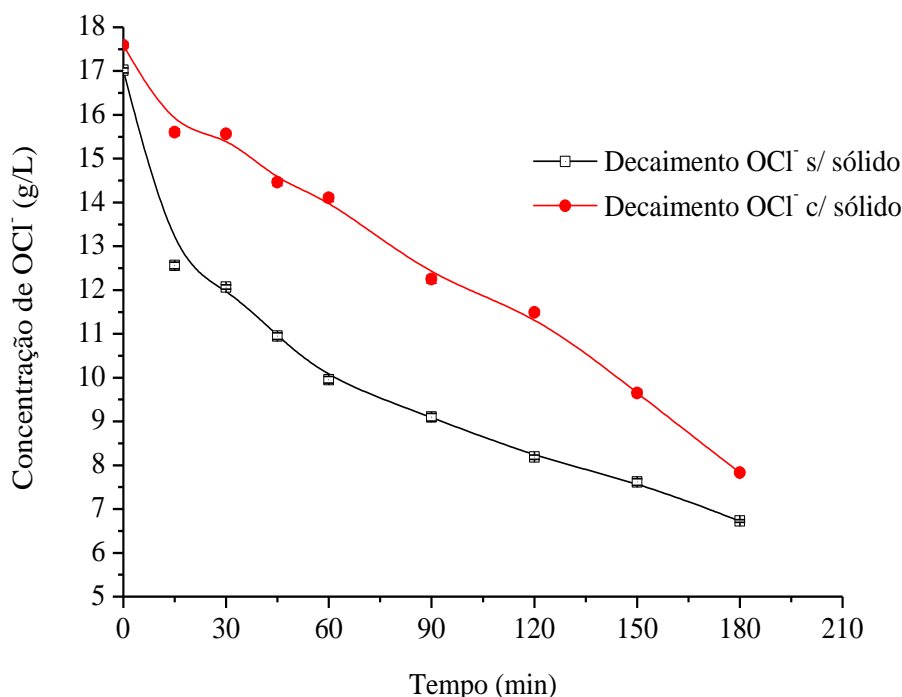


Figura 5.16 – Decaimento da concentração de íons hipoclorito durante a lixiviação da amostra sem classificação, contendo 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 15g/L de NaCl, em pH 4-5, na ausência e com presença de sólido (1/10 m/v), em função do tempo.

Nota-se na figura 5.16 que o decaimento de concentração na ausência de sólido é elevado, sugerindo que o sistema de lixiviação sofre alta decomposição dos íons hipoclorito (reação 3.7) (BLACK e VEATCH, 2010; LIPPINCOTT, 1997). A decomposição de íons hipoclorito nas soluções na presença de sólidos $100\% < 75\mu\text{m}$ (figura 5,12) foi menor (6g/L) do que para o decaimento de OCl^- na presença de sólidos $70\% < 75\mu\text{m}$ cujo valor foi mais expressivo (~10,5g/L). Ao analisar a curva de decaimento para o sistema contendo o sólido, supõe-se que, ao se observar maiores decréscimos ao longo do tempo em comparação à curva sem sólido, a decomposição dos íons hipoclorito também pode estar relacionada à presença de óxidos de ferro, que catalisam a decomposição do OCl^- (Kim *et al.* 2012; LISTER, 1956).

5.9 Caracterização do resíduo sólido

Foi realizada a caracterização do resíduo sólido do ensaio de lixiviação do ouro para concentrações ótimas de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ e NaCl (25g/L e 15g/L, respectivamente), e pH ajustado na

faixa de 4-5. A partir do difratograma de raios-X deste sólido (figura 5.17), pôde-se observar a presença de sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), evidenciando uma possível precipitação deste composto no meio lixiviante. Além disso, observaram-se as mesmas fases identificadas durante caracterização da amostra inicial (óxido de ferro, muscovita e quartzo).

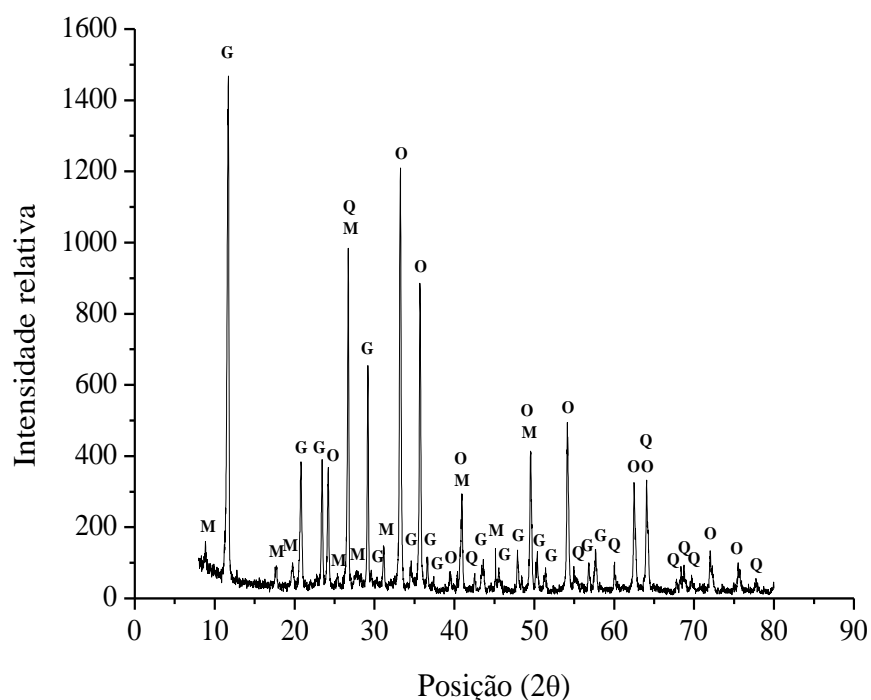


Figura 5.17 – Difratograma de Raios- X (DRX) do resíduo sólido proveniente da lixiviação contendo 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 15g/L de NaCl, em pH 4-5, sendo O: óxido de ferro; Q: quartzo; M: muscovita; G: gesso.

Ao se detectar a presença de sulfato de cálcio no resíduo sólido gerados nos ensaios (figura 5.17), investigou-se, na ausência do sólido, a possível precipitação do cálcio, presente na solução lixiviante pela adição do hipoclorito de cálcio. Hasab *et al.* (2013b) relataram que a adição de H_2SO_4 no sistema de lixiviação cloreto-hipoclorito havia provocado a formação da fase gipsita devido as reações entre espécies de sulfato presente em solução e o íon cálcio (Ca^{2+}) proveniente da dissolução do hipoclorito de cálcio.

É preciso salientar que aproximadamente 28,0% da massa do $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ é representada por íons de cálcio. Portanto, a análise da amostra inicial, realizada no ICP-OES indicou que, a solução contendo 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ originalmente continha cerca de 7,0g/L de íons cálcio, sendo esta a concentração máxima dissolvida no sistema de lixiviação.

Conforme ocorria o ajuste de pH (do valor 12 para 1), por meio da adição de

quantidades crescentes de H_2SO_4 , a concentração de cálcio em solução diminuía (figura 5.18). O sólido branco formado foi analisado por difração de raios-X, confirmando a formação do sulfato de cálcio di-hidratado.

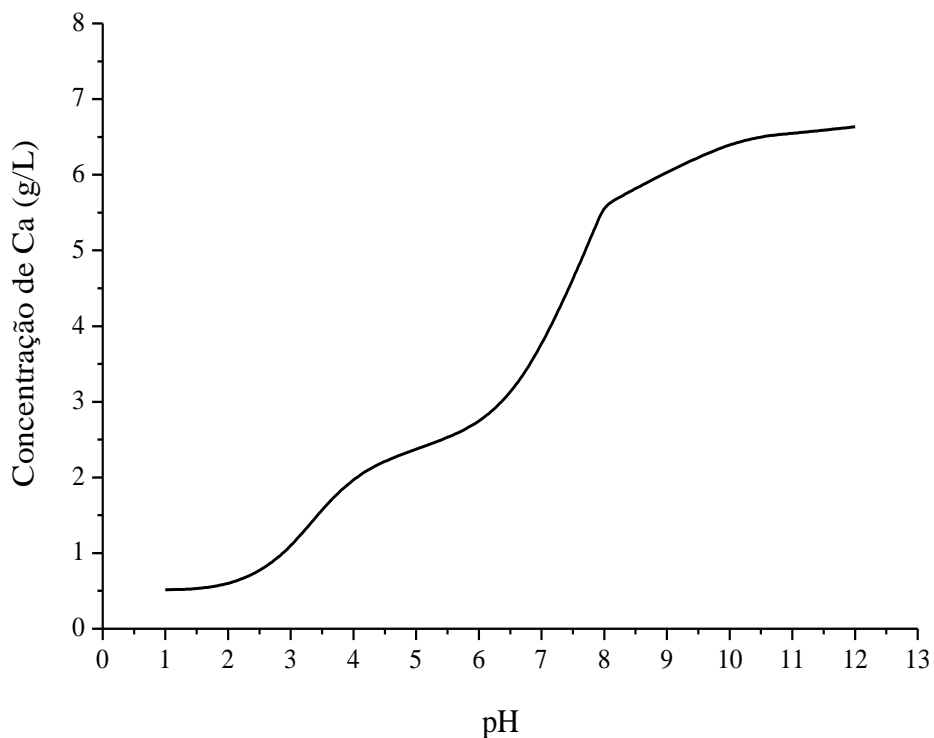


Figura 5.18 – Variação da concentração do cálcio presente em solução contendo 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ e 15g/L de NaCl , em função do pH. O pH inicial = 12 e pH final = 1, pela adição de H_2SO_4 .

Para determinar se o gesso formado afetou a extração do ouro, realizou-se ensaio de lixiviação nas condições ótimas de concentração de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ e NaCl (25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ e 15g/L de NaCl), e faixa de pH (4-5), porém utilizando-se ácido clorídrico (HCl) para ajuste do pH do sistema. Os resultados indicaram uma extração final de aproximadamente 80,0% de ouro (figura 5.19), o que sugere que o gesso formado pela adição de H_2SO_4 não afetou a extração de metal.

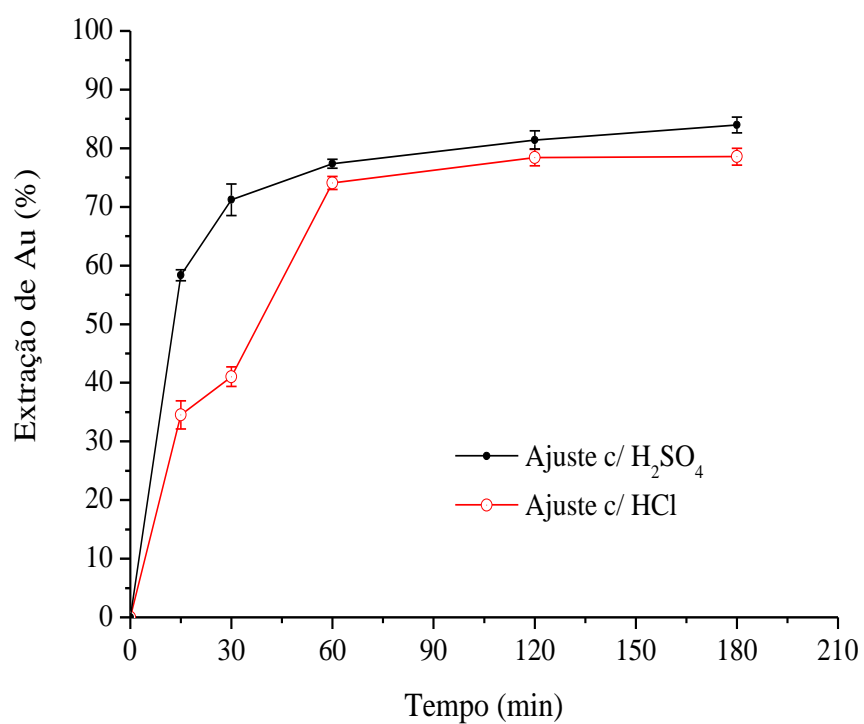


Figura 5.19 – Ensaio de lixiviação do ouro em que se utilizou HCl para o ajuste de pH do sistema em comparação com o H₂SO₄, em condições ótimas de concentração (25g/L de Ca(OCl)₂ e 15g/L de NaCl), pH 4-5, 1/10 (m/v), abaixo de 37 μ m, sob agitação magnética em temperatura ambiente, durante 180min.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi possível obter extrações satisfatórias do ouro presente em uma amostra de material oxidado utilizando-se como lixiviante o sistema cloreto-hipoclorito. Diante disto, foi possível estabelecer os valores ótimos das concentrações de cloreto de sódio e hipoclorito de cálcio, e também a faixa de pH ideal para se obter as melhores extrações do metal. Logo, os resultados evidenciam a eficiência do sistema cloreto-hipoclorito para futuras aplicações industriais dos materiais estudados.

A avaliação da lixiviação da amostra oxidada sem classificação ($70\% < 37,0\mu\text{m}$) mostrou que a recuperação do ouro é influenciada pelo tamanho das partículas presente no meio lixiviante, sendo que para o sólido $100\% < 37,0\mu\text{m}$ obteve-se a melhor extração (84,0%). Além disso, os valores ideais de concentração dos reagentes foram 25g/L de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 15g/L de NaCl. Este elevado valor de concentração de hipoclorito é explicado em parte pela significativa degradação deste reagente durante os ensaios. Tal degradação foi acentuada na presença do material sólido. Além disto, é também importante o ajuste do pH do sistema para valores na faixa 4-6, pois esta condição favorece a lixiviação do metal e elevadas extrações (84,0%). A lixiviação do ouro sem a presença da luz não apresentou resultados mais elevados de extração do metal, uma vez que a degradação do hipoclorito não foi diferente daquela observada no ensaio conduzido na presença de luz.

A utilização do H_2SO_4 para ajuste de pH para a faixa ótima de extração (4-6), resulta na precipitação do cálcio presente no $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Contudo, tal precipitação não interfere na extração do ouro.

Por fim, foi possível constatar um melhor desempenho do sistema cloreto-hipoclorito quando comparado à lixiviação do material sólido estudado utilizando-se cianeto, em 3h de lixiviação. As lixiviações utilizando-se cloreto-hipoclorito demonstraram-se mais rápidas do que a lixiviação por cianeto. Em razão disto, ao se utilizar o sistema cloreto-hipoclorito para lixiviar o ouro, é possível se alcançar altas extrações em menores períodos de tempo, diferentemente do que é observado pelo método de cianetação cuja lixiviação é lenta. Contudo, foi observada a necessidade de se utilizarem quantidades significativas de reagente para se garantir altas extrações do metal. Isto se deve às decomposições avaliadas pelos sistemas cloreto-hipoclorito durante a lixiviação do material estudado. Este fato torna o processo dispendioso, o que pode inviabilizá-lo financeiramente, diferente do que ocorre quando se utiliza o cianeto, que é um reagente utilizado em pequenas quantidades para lixiviar o ouro.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Trabalhar com minérios sem pré-tratamentos oxidativos de sulfetos para se investigar a capacidade de lixiviação do sistema cloreto-hipoclorito, já que a maioria dos trabalhos encontrados na literatura trabalha dessa forma.
- Estudar os efeitos do pH e Eh do sistema ao longo das lixiviações e determinar a estabilidade dos complexos de ouro formados em solução.
- Utilizar hipoclorito de sódio (NaOCl) como agente lixiviante e propor uma comparação dentre a utilização deste sal com a utilização do Ca(OCl)_2 .
- Utilizar outros agentes lixiviantes, considerados como alternativos ao cianeto para a lixiviação do ouro e determinar qual o método alternativo mais interessante para a recuperação do metal.
- Estudar a recuperação do ouro presente nas soluções de cloreto-hipoclorito.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAM, L.C.; GORDON, G. Hypochlorite Ion Decomposition: Effects of Temperature, Ionic Strength, and Chloride Ion. *Inorg Chem*, v. 38, n. 6, p. 1299-1304, 1999.
- ALMEIDA, M. F. Hidrometalurgia dos minerais auríferos. Portugal, 1987.
- AYLMORE, M. G. Alternative lixiviants to cyanide for leaching gold ores. *Developments in Mineral Processing*, Elsevier, v. 15, p.501-539, 2005.
- BAGHALHA, M. Leaching of an oxide gold ore with chloride/hypochlorite solutions. *International Journal of Mineral Processing*, v. 82, p. 178-186, 2007.
- BLACK; VEATCH, V. White's handbook of chlorination and alternative disinfectants. 5 Ed, New York, 2010.
- CLARKSON, R.M.; MOULE, A.J.; PODLICH, H.M. The Shelf-Life of Sodium Hypochlorite Irrigating Solutions. *Australian Dental Journal*, v. 46, n. 4, p. 269-276, 2001.
- FRANKENTHAL, R.P; SICONOLFI, D.J. The Anodic Corrosion of Gold in Concentrated Chloride Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 129, n. 6, p. 1192-1196, 1982.
- GRANATO, M. Metalurgia extrativa do ouro. Rio de Janeiro, 1986.
- HASAB, M.G; RASHCHI, F; RAYGAN, S. Chloride–hypochlorite leaching and hydrochloric acid washing in multi-stages for extraction of gold from a refractory concentrate, *Hydrometallurgy*, v. 142, p. 56-59, 2014.
- HASAB, M.G; RAYGAN, S; RASHCHI, F. Chloride-hypochlorite oxidation and leaching of refractory sulfide gold concentrate. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, p. 61-70, 2012.
- HASAB, M.G.R, RAYGAN, S; RASHCHI, F. Chloride–hypochlorite leaching of gold from a mechanically activated refractory sulfide concentrate. *Hydrometallurgy*. v. 138, p. 59-64, 2013a.
- HASAB, M.G.R, RAYGAN, S; RASHCHI, F. Simultaneous sulfide oxidation and gold leaching of a refractory gold concentrate by chloride–hypochlorite solution. *Minerals Engineering*, 50–51: 140-142 p. 2013b.
- JEFFREY, M.I; BREUER, P.L; CHOO, W.L. A kinetic study that compares the leaching of gold in the cyanide, thiosulfate, and chloride systems. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 32, n. 6, p. 979-986, 2001.
- KIM, K.W.; LEE, E.H.; CHUNG, D.Y.; MOON, J.K.; SHIN, H.S.; KIM, J.S.; SHIN, D.W. Manufacture characteristics of metal oxide–hydroxides for the catalytic decomposition of a sodium hypochlorite solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 200, p. 52-58, 2012.

LIDE, D.R. Handbook of Chemistry and Physics. 84 Ed, Cleveland, Ohio: CRC, 2004.

LIPPINCOTT, L.R. Variability of Chlorate Levels in Sodium Hypochlorite Feedstock and Finished Drinking Water in New Jersey. Division of Science and Research, Ohio, USA, 1997.

LISTER, M. W. Decomposition of sodium hypochlorite: the catalyzed reaction. Canadian Journal of Chemistry, v. 34, n. 4, p. 479-488, 1956.

MARSDEN, J. M; HOUSE, C. I. The Chemistry of Gold Extraction. Society for Miniallurgy, and Exploration, 2 Ed, Colorado, USA: Inc., 2006.

NAM, K.S; JUNG, B.H; AN, J.W; HA, T.J; TRAN, T; KIM, M.J. Use of chloride–hypochlorite leachants to recover gold from tailing. International Journal of Mineral Processing, v. 86, p. 131-140, 2008.

NICOL, M. J.; FLEMING, C. A.; PAUL, R. L. The Chemistry of the Extraction of Gold. The Extractive Metallurgy of Gold in South Africa, Johannesburg, p. 831-907, 1987.

NIKOLOSKI, A.; STOCKTON, B. Application of alternative lixivants for secondary heap leaching of gold. 7th Mill Operators Conference. p. 281-286, 2000.

PUVVADA, G. V. K.; MURTHY, D. S. R. Selective precious metals leaching from a chalcopirite concentrate using chloride/hypochlorite media. Hydrometallurgy, v. 58, p. 185-191, 2000.

SAMPAIO, G. M. S. Determinação de Elementos-traço em Amostras de Formações Férricas por ICP-MS e Produção de um Material de Referência para Controle de Qualidade. Campinas: Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP - Instituto de Geociências 2012.

STANFORD, B. D.; PISARENKO, A. N.; SNYDER, S. A.; GORDON, G. Perchlorate, bromate, and chlorate in hypochlorite solutions: Guidelines for utilities. American Water Works Association, v. 103, n. 6, 2011.

SIZENEVA, I. P.; KONDRASHOVA, N. B.; VAL'TSIFER, V. A. Spontaneous Decomposition of Industrially Manufactured Sodium Hypochlorite Solutions. Russian Journal of Applied Chemistry, v. 78, n. 4, p. 541-545, 2005.

SKOOG, D.A. Fundamentos de Química Analítica. v. 8. São Paulo: Thomsom Learning, 2007.

TRINDADE, R.B.E; BARBOSA, O. Extração de Ouro – Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente, 2002.

TÜKEL, Ç; ÇELİK, H; IPEKOGLU, U; TANRIVERDI, M; MORDOGAN, H. Leaching of Ovacik gold ore with cyanide and thiourea. Changing Scopes in Mineral Processing, Izmir, Turkey, p. 567-572, 1996.

YANUAR, E; SUPRAPTO. Leaching and Adsorption of Gold from Lape-Sumbawa Rocks (Indonesia) by Hypochlorite-Chloride. *Procedia Chemistry*, v. 17, p.59-65, 2015.

ANEXOS

ANEXO A – Tabelas das concentrações de ouro extraídas do material oxidado a partir da cianetação e das lixiviações utilizando o sistema cloreto-hipoclorito.

Extração do ouro por cianetação em função do tempo (Figura 5.4).

Tempo (h)	Conc. Au (mg/L)
0,5	1,6736
1	2,1554
2	2,6014
3	2,8619
6	3,1938
12	3,2830
24	3,2902

Efeito da concentração de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ na lixiviação do ouro pelo sistema cloreto-hipoclorito em função do tempo (Figura 5.5).

Conc. CaOCl_2 (g/L)	Conc. NaCl (g/L)	pH	Tempo (min)	Conc. Au (mg/L)
1	10	5-6	15	0,5067
			30	0,6566
			60	0,7601
			120	0,9528
			180	1,0527
5	10	5-6	15	0,7137
			30	0,7922
			60	0,9100
			120	1,2882
			180	1,5773

Efeito da concentração de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ na lixiviação do ouro pelo sistema cloreto-hipoclorito em função do tempo (Figura 5.5) (continuação).

Conc. CaOCl_2 (g/L)	Conc. NaCl (g/L)	pH	Tempo (min)	Conc. Au (mg/L)
10	10	5-6	15	1,1205
			30	1,5844
			60	1,9413
			120	2,3980
			180	2,5015
15	10	5-6	15	1,2811
			30	1,7379
			60	2,0804
			120	2,2945
			180	2,3623
20	10	5-6	15	1,7307
			30	2,1197
			60	2,2339
			120	2,4337
			180	2,3481
25	10	5-6	15	2,3909
			30	2,5301
			60	2,5408
			120	2,6014
			180	2,6550
30	10	5-6	15	2,1268
			30	2,5158
			60	2,6300
			120	2,6799
			180	2,6906

Efeito da concentração de NaCl na lixiviação do ouro pelo sistema cloreto-hipoclorito em função do tempo (Figura 5.6).

Conc. CaOCl_2 (g/L)	Conc. NaCl (g/L)	pH	Tempo (min)	Conc. Au (mg/L)
10	1	5-6	15	0,1213
			30	0,1499
			60	0,2284
			120	0,4603
			180	0,7173
10	5	5-6	15	0,9564
			30	1,2740
			60	1,6808
			120	2,1804
			180	2,2660
10	10	5-6	15	1,1562
			30	1,6201
			60	2,0126
			120	2,4694
			180	2,5515
10	15	5-6	15	1,5773
			30	1,8699
			60	2,5693
			120	2,7228
			180	2,7513
10	20	5-6	15	1,3418
			30	1,7236
			60	2,4730
			120	2,5372
			180	2,6514

Efeito da concentração de NaCl na lixiviação do ouro pelo sistema cloreto-hipoclorito em função do tempo (Figura 5.6) (continuação).

Conc. CaOCl_2 (g/L)	Conc. NaCl (g/L)	pH	Tempo (min)	Conc. Au (mg/L)
10	25	5-6	15	1,5880
			30	2,0947
			60	2,5158
			120	2,7906
			180	2,7549
10	30	5-6	15	1,6879
			30	2,1268
			60	2,4730
			120	2,6478
			180	2,6764

Efeito das concentrações ótimas de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ e NaCl na lixiviação do ouro em função do tempo (Figura 5.7).

Conc. CaOCl_2 (g/L)	Conc. NaCl (g/L)	pH	Tempo (min)	Conc. Au (mg/L)
25	15	5-6	15	2,3731
			30	2,4623
			60	2,7335
			120	2,8512
			180	2,8584

Efeito de diferentes faixas de pH na lixiviação do ouro pelo sistema cloreto-hipoclorito em função do tempo (Figura 5.8).

Conc. CaOCl_2 (g/L)	Conc. NaCl (g/L)	pH	Tempo (min)	Conc. Au (mg/L)
25	15	2-3	15	1,1098
			30	1,9662
			60	2,2196
			120	2,6942
			180	2,7549
25	15	3-4	15	1,1419
			30	1,5452
			60	2,2696
			120	2,5336
			180	2,7192
25	15	4-5	15	2,0840
			30	2,5408
			60	2,7620
			120	2,9048
			180	2,9975
25	15	5-6	15	2,3731
			30	2,4623
			60	2,7335
			120	2,8512
			180	2,8584
25	15	6-7	15	0,9564
			30	1,4310
			60	1,9520
			120	2,1661
			180	2,2910

Efeito de diferentes faixas de pH na lixiviação do ouro pelo sistema cloreto-hipoclorito em função do tempo (Figura 5.8) (continuação).

Conc. CaOCl_2 (g/L)	Conc. NaCl (g/L)	pH	Tempo (min)	Conc. Au (mg/L)
25	15	11-12	15	0,6816
			30	0,7708
			60	0,8671
			120	1,2418
			180	1,3810

Lixiviação do ouro da amostra como recebida ($70\% < 37\mu\text{m}$) em função do tempo (Figura 5.9).

Conc. CaOCl_2 (g/L)	Conc. NaCl (g/L)	pH	Tempo (min)	Conc. Au (mg/L)
25	15	4-5	15	2,0145
			30	2,0960
			60	2,2092
			120	2,1956
			180	2,2861

Lixiviação do ouro para diferentes razões sólido/líquido em função do tempo (Figura 5.10).

Conc. CaOCl_2 (g/L)	Conc. NaCl (g/L)	pH	Razão sólido/líquido	Tempo (min)	Conc. Au (mg/L)
25	15	4-5	1/10	15	2,0840
				30	2,5408
				60	2,7620
				120	2,9048
				180	2,9975

Lixiviação do ouro para diferentes razões sólido/líquido em função do tempo (Figura 5.10)
(continuação).

Conc. CaOCl_2 (g/L)	Conc. NaCl (g/L)	pH	Razão sólido/líquido	Tempo (min)	Conc. Au (mg/L)
25	15	4-5	1/5	15	5,1672
				30	5,1386
				60	5,4955
				120	5,5454
				180	5,5669
25	15	4-5	1/3	15	7,8685
				30	7,9435
				60	8,0934
				120	7,9970
				180	7,9114

Lixiviação do ouro em dois estágios (Figura 5.11).

Estágios	Conc. CaOCl_2 (g/L)	Conc. NaCl (g/L)	pH	Tempo (min)	Conc. Au (mg/L)
1°	25	15	4-5	15	2,3695
				30	2,4516
				60	2,8370
				120	2,8905
				180	2,9975
2°	25	15	4-5	15	0,2034
				30	0,1784
				60	0,1998
				120	0,2212
				180	0,2141

Lixiviação do ouro em pH do sistema de lixiviação ajustado com HCl (Figura 5.19).

Conc. CaOCl_2 (g/L)	Conc. NaCl (g/L)	pH	Tempo (min)	Conc. Au (mg/L)
25	15	4-5	15	1,2311
			30	1,4631
			60	2,6443
			120	2,7977
			180	2,8048